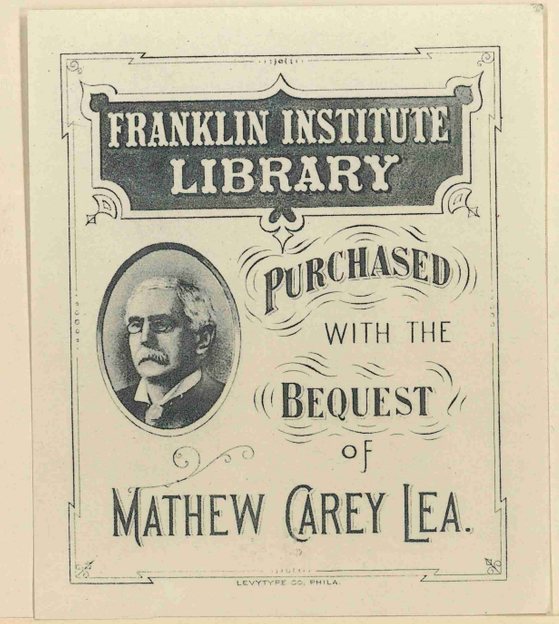
P. W. DANCKWORTT

LUMINESZENZ-ANALYSE

DANCKWORTT, LUMINESZENZ-ANALYSE

535.3
D 19
Ed 2

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.



FRANKLIN INSTITUTE LIBRARY

PHILADELPHIA

Class 535.3 Book D19 Ed 2 Accession 84430

LUMINESZENZ-ANALYSE IM FILTRIERTEN ULTRAVIOLETTEN LICHT

EIN HILFSBUCH BEIM ARBEITEN
MIT DEN ANALYSEN-LAMPEN

VON

PROFESSOR DR. **P. W. DANCKWORTT**
HANNOVER

MIT 56 ABBILDUNGEN IM TEXT UND AUF 20 TAFELN

ZWEITE, ERWEITERTE AUFLAGE

LEIPZIG 1929

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Copyright 1929 by Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig
Printed in Germany

Dec 1931
Doer
2.37
Lea

Großdruckerei Paul Dünnhaupt, Köthen i. Anh.

Vorwort zur ersten Auflage

Wer die Hanauer Analysen-Quarzlampe oder ähnliche Lampen zur Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht auf sein Spezialgebiet anwenden will, wird zuerst ziemlich ratlos sein, weil er über die Anwendungsmöglichkeiten und andererseits auch über die Grenzen, die dieser neuen Methode gesteckt sind, nicht im klaren ist. Bei unserer mehrjährigen Beschäftigung mit den Lumineszenz-Erscheinungen erkannte ich bald die Notwendigkeit, mir einen Überblick über die ganze Spezialliteratur zu verschaffen. Das war insofern schwierig, als die hierher gehörigen Arbeiten weit zerstreut sind und sich vielfach Angaben über Lumineszenz-Erscheinungen in anderen Arbeiten versteckt finden. Als aus dem Kreise meiner Hörer nicht nur bei meinen Sondervorträgen, sondern auch in meinen Kollegs über Lebensmittelchemie und Toxikologie, andererseits auch in der Literatur (Chem. Ztg. 32, 318 [1918]) der Wunsch geäußert wurde, es möchte ein Lehrbuch über Lumineszenz-Analyse geschrieben werden, entschloß ich mich, meine für eigene Zwecke zusammengestellte Übersicht zu einer Monographie auszubauen. Dies schien mir um so mehr nötig, weil viele Anfänger die Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht für ein völlig neues Gebiet halten und die grundlegenden Arbeiten mit dem Lumineszenz-Mikroskop aus den Jahren 1912—15 vergessen zu sein scheinen und weil andererseits im Ausland, besonders von französischen Forschern, sehr wertvolle Arbeiten erschienen sind, die man bei dem weiteren Ausbau der Methode wird berücksichtigen müssen.

Größten Wert legte ich darauf, die Methodik sowohl für makroskopische als auch für mikroskopische Untersuchungen und ihre Festlegung mit Hilfe der Photographie genau zu beschreiben. In dieser Weise stellt die vorliegende Monographie also ein Lehrbuch dar, das aus mehrjährigen eigenen Arbeiten hervorgegangen ist. Andererseits war ich bemüht, die ganze hierher gehörige Literatur referierend zusammenzustellen. Dies geschah an manchen Stellen mit einer gewissen Kritik, die sich ebenfalls auf eigene Untersuchungen stützte. Dabei konnte natürlich nur das im Schrifttum Niedergelegte berücksichtigt werden. Es muß aber bedacht werden, daß die Analysen-Quarzlampe vielfach in der Industrie Verwendung findet, ohne daß der Verwendungszweck bekannt geworden ist. Eine kritische Übersicht schien mir aus dem Grunde notwendig zu sein, weil die Methode vielfach in ihrer Brauchbarkeit über schätzt wird — denn in vielen Fällen

84430

ist sie eben doch nur eine Vorprobe —, weil sie andererseits aber, besonders von wissenschaftlicher Seite, in ihrer Anwendbarkeit für die Praxis reichlich unterschätzt wird.

Bei der Durcharbeitung der photographischen und mikroskopischen Methoden wurde ich sehr wirksam durch meinen Assistenten, Herrn Dr. JÜRGENS, unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage.

Hannover, im Juli 1928.

Misburger Damm 16. P. W. Danckwortt.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Bei der Bearbeitung der zweiten Auflage habe ich an den Grundsätzen festgehalten, die für die erste Auflage maßgebend waren. Es sollte erstens ein Buch für die Praxis geschrieben werden, deshalb habe ich mich auch diesmal von allen theoretischen Erörterungen ferngehalten, so verlockend es auch schien, z. B. über Fluoreszenz und Konstitution und ähnliche Gebiete zu schreiben. Zweitens sollte die Literatur möglichst vollständig referiert werden. In der ersten Auflage war dies in der Hauptsache gelungen bis auf eine wichtige Zusammenstellung, und zwar dem V. Kapitel des Buches von H. FISCHER: „Die physikalische Chemie in der gerichtlichen Medizin und in der Toxikologie mit spezieller Berücksichtigung der Spektrographie und der Fluoreszenzmethoden“ (A. Rudolf, Zürich 1925), das vor Anwendung der Hanauer Analysen-Quarzlampe geschrieben wurde. Die wenigsten Forscher, die sich mit dem neuen Gebiet zu beschäftigen anfangen, ahnen, welche Summe von Arbeit auf diesem Neuland schon geleistet wurde. Eine sorgfältige Zusammenstellung der nicht immer leicht zugänglichen Literatur scheint mir für das Bedürfnis des Lesers am wichtigsten zu sein, sie wird diesmal durch ein Autorenverzeichnis wirksam ergänzt. Damit eine lückenlose Sammlung des einschlägigen Schrifttums möglich ist, möchte ich die Herren Autoren um Zusendung ihrer Sonderdrucke bitten.

Fast sämtliche Abschnitte mußten wesentlich ergänzt und erweitert werden. Ganz neu ist der Anhang, der eine einfache Methode für U.V.-Aufnahmen bringt, die zwar nicht direkt mit der Lumineszenz-Analyse zusammenhängen, die aber an sich und im Vergleich mit den Fluoreszenz-Aufnahmen sehr wichtig zu werden versprechen.

Hannover, im Juni 1929. Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
	Vorwort	III
	Einleitung	1
I.	Apparative Einrichtung	1
II.	Methodik	12
	a) Qualitative Beobachtung	12
	b) Quantitative Messungen	20
III.	Anorganische Messungen	25
IV.	Mineralien, Perlen und Edelsteine	28
V.	Organische Verbindungen	32
VI.	Pharmazie und Pharmakognosie	48
VII.	Technik	52
	a) Gerberei und Papierfabrikation	52
	b) Textilindustrie	56
	c) Gummi-Industrie	59
	d) Lack- und Farbenindustrie	61
	e) Silikat-Industrie	65
	f) Brennstoff-Industrie	67
	g) Zucker-Industrie	67
	h) Seidenraupenzucht	68
VIII.	Biologie und Medizin	68
IX.	Lebensmittelchemie	79
X.	Gerichtliche Chemie (Kriminalistik)	94
XI.	Photographische Wiedergabe von Lumineszenzbildern	100
XII.	Mikroskopische Beobachtungen und Mikrophotographien	107
	Anhang: Ultraviolett-Aufnahmen	116
	Zusammenstellung der Literatur	121
	Sachregister	137
	Namenregister	144

Verzeichnis der Abbildungen

Seite bzw. Tafel

1. Spektrogramme der Durchlässigkeit der Filter 5
2. Hanauer Analysen-Quarzlampe 6
3. Quarzquecksilberbrenner 7
4. Technische Analysenlampe nach Patent Jaenicke 9
5. Hängemodell der Hanauer Analysen-Quarzlampe 10
6. Lichtkonzentrator für die Hanauer Analysen-Quarzlampe . . . 11
7. Querschnitt des Lichtkonzentrators 11
8. Farbfilter Hanau 14
9. Versuchsanordnung für photographische Aufnahmen im Fluoreszenzlicht 103
10. Panzerkrebs-Abdruck im Solnhofener Kalk. Tageslicht-Aufnahme I
11. Panzerkrebs-Abdruck im Solnhofener Kalk. Fluoreszenz-Aufnahme I
12. Fischfossil Leptolepis sprattiformis im Tageslicht II
13. Fischfossil Leptolepis sprattiformis im Fluoreszenzlicht II
14. Knochenreste in schlesischem Muschelkalk im Tageslicht . . . III
15. Knochenreste in schlesischem Muschelkalk im Fluoreszenzlicht . III
16. Reklamebild für künstliche Höhensonne im Tageslicht IV
17. Reklamebild für künstliche Höhensonne im Fluoreszenzlicht . . IV
18. Leuchten menschlicher Zähne im Fluoreszenzlicht IV
19. Briefmarken im Tageslicht V
20. Briefmarken im Fluoreszenzlicht V
21. Echte und gefälschte Invalidenmarken im Tageslicht VI
22. Echte und gefälschte Invalidenmarken im Fluoreszenzlicht . . . VI
23. Geheimschrift mit Urin im Tageslicht VII
24. Geheimschrift mit Urin im Fluoreszenzlicht VII
25. Echter Zehnmarkschein im Fluoreszenzlicht VIII
26. Falscher Zehnmarkschein im Fluoreszenzlicht VIII
27. Ölgemälde, übermalt, im Tageslicht IX
28. Ölgemälde, übermalt, im Fluoreszenzlicht IX
29. Lumineszenz-Mikroskop von Zeiss 109
30. Mikroskopische Untersuchung mit der Analysen-Quarzlampe . . X
31. Sporangien von Farn im Tageslicht XI
32. Sporangien von Farn im Fluoreszenzlicht XI
33. Harzgefäße in Nadeln von Pinus im Tageslicht XII
34. Harzgefäße in Nadeln von Pinus im Fluoreszenzlicht XII
35. Querschnitt eines Dicotyledonenstammes (Mercurialis) im Tageslicht XIII

Seite bzw. Tafel

36. Querschnitt eines Dicotyledonenstammes (Mercurialis) im Fluoreszenzlicht XIII
37. Blattquerschnitt mit einseitig verdickten Oberhautzellen (Folium visci) im Tageslicht XIV
38. Blattquerschnitt mit einseitig verdickten Oberhautzellen (Folium visci) im Fluoreszenzlicht XIV
39. Verästelte Haare des Wollkrautes im Tageslicht XV
40. Verästelte Haare des Wollkrautes im Fluoreszenzlicht XV
41. Schnitt durch den Dickdarm eines Hundes im Tageslicht . . . XVI
42. Schnitt durch den Dickdarm eines Hundes im Fluoreszenzlicht . . XVI
43. Reklamebild für künstliche Höhensonne, Fluoreszenz-Aufnahme . XVII
44. Reklamebild für künstliche Höhensonne, U.V.-Aufnahme . . . XVII
45. Verschiedene Gewebe, Tageslicht-Aufnahme XVII
46. Verschiedene Gewebe, Fluoreszenz-Aufnahme XVII
47. Verschiedene Gewebe, U.V.-Aufnahme XVII
48. Verschiedene Klebstoffe, Tageslicht-Aufnahme XVIII
49. Verschiedene Klebstoffe, Fluoreszenz-Aufnahme XVIII
50. Verschiedene Klebstoffe, U.V.-Aufnahme XVIII
51. Kunstseide mit Baumwolle, Tageslicht-Aufnahme XIX
52. Kunstseide mit Baumwolle, Fluoreszenz-Aufnahme XIX
53. Kunstseide mit Baumwolle, U.V.-Aufnahme XIX
54. Zeitungsausschnitt, U.V.-Aufnahme, Einstellung bei Tageslicht . X
55. Zeitungsausschnitt, U.V.-Aufnahme, Platte dem Objekt genähert . X
56. Zeitungsausschnitt, U.V.-Aufnahme, Platte vom Objekt entfernt . X

Einleitung

Durch Einführung der „Analysen-Quarzlampe“ der Hanauer Quarzlampengesellschaft m. b. H. ist ein Untersuchungsgebiet der Chemie erschlossen worden, das sich für die Untersuchung von Lumineszenz-Erscheinungen in wissenschaftlicher und technischer Beziehung als überaus fruchtbar erwiesen hat. Allerdings ist es kein vollkommen neues Gebiet, das hier betreten wurde, denn Lumineszenz-Erscheinungen sind besonders mikroskopisch schon früher studiert. Dadurch aber, daß in der „Hanauer Analysen-Quarzlampe“ ein sehr handlicher Apparat geschaffen wurde, nahm die Anwendungsmöglichkeit der Methode, wie wir sehen werden, enorm zu. Die Analysen-Quarzlampe gestattet bis jetzt in der Hauptsache nur makroskopische Beobachtung. Je weiter das Gebiet ausgearbeitet wird, desto mehr wird sich das Bedürfnis nach mikroskopischer Anwendung herausstellen, und man wird auf schon früher konstruierte Apparate, wie das Lumineszenz-Mikroskop von ZEISS, zurückkommen. Ferner wird man sich nicht begnügen können, die Lumineszenz-Erscheinungen im filtrierten ultravioletten Licht nur qualitativ zu studieren, sondern man wird sie auch quantitativ auswerten müssen. Schließlich wird man sich nicht mit der subjektiven Beobachtung begnügen, sondern man wird die Erscheinungen auf photographischem Wege zu fixieren suchen. Anfänge zu solchen zukünftigen Untersuchungen sind schon vorhanden.

I. Apparative Einrichtung

Die theoretischen Grundlagen der Photolumineszenz sollen hier nicht besprochen werden. Es sei auf die Monographie von PETER PRINGSHEIM[1]) über „Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie“ verwiesen. Die sekundäre Lichtemission, um die es sich bei der Photolumineszenz handelt, könnte man unterteilen in die Begriffe „Fluoreszenz“ und „Phosphoreszenz“, je nachdem das Leuchten sofort mit der Erregung aufhört oder ein länger andauerndes Nachleuchten stattfindet. Bei der hier

nur zu besprechenden praktischen Anwendung wird man auf solche Unterscheidung meist verzichten können — schon deshalb, weil eine scharfe Definition zwischen beiden Begriffen beim heutigen Stande unserer Kenntnisse nicht möglich ist.[2]) Eine praktische Anwendung fand das Studium über Fluoreszenz-Erscheinungen im Bereich sichtbarer Strahlung kaum. Die Methoden zur Untersuchung von Fluoreszenz-Erscheinungen, über die Hugo Kauffmann[3]) leicht faßlich und übersichtlich berichtet, dienten in der Hauptsache wissenschaftlichen Zwecken. Erst als H. Lehmann[4]) im Jahre 1910 zeigte, daß viele Stoffe Leuchterscheinungen zeigen, wenn man sie mit ultravioletten Strahlen bestrahlt und dafür sorgt, daß alles dem ultravioletten Licht beigemischte sichtbare Licht durch geeignete Filter entfernt wird, konnte sich eine „Lumineszenz-Analyse" entwickeln. Das Maßgebende der neuen Methode liegt also in der Filtration des ultravioletten Lichtes, die notwendig ist, weil sonst die Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Erscheinungen so überstrahlt werden, daß sie nicht zur Geltung kommen können. Genauer faßt man also das ganze Gebiet unter dem Namen „Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht" zusammen.

Die sekundäre Lichtemission hängt von der erregenden Strahlung ab. Die Farbe der Lumineszenz wird also nicht allein durch die Natur des Stoffes, sondern auch durch die erregende Strahlungsart bedingt. Um immer dieselbe Strahlenemission zu haben, muß die Bestrahlung immer dieselbe sein. Es wäre von großem Interesse, wenn man aus dem ganzen Spektrum nur eine Strahlenart von einer einzigen Wellenlänge verwenden könnte. Das ist aber praktisch unmöglich. Man kann aber durch geeignete Filter den Strahlungsbereich möglichst einengen. Da bei photochemischen Arbeiten, auch in der Technik, vielfach ultraviolettes Licht ohne Filter verwendet wird, — man denke nur an die so verbreitete medizinische Anwendung der sogenannten künstlichen Höhensonne, — so sollte man nie die Angabe vergessen, ob man mit unfiltriertem oder filtriertem ultravioletten Licht gearbeitet hat. Bei der weiteren Entwicklung der Lumineszenz-Analyse wird es sogar nötig werden, das verwendete Filter oder ungefähr die Wellenlänge des gefilterten Lichtes anzugeben.

Bei der Herstellung der notwendigen Lichtfilter griff man auf das schon früher von Wood[5]) empfohlene Nitrosodimethylanilin zurück, so daß in ausländischen Veröffentlichungen noch heute von „Woodschem Licht" gesprochen wird. Lehmann[4]) nahm eine

Küvette aus Jenaer Blau-Uviolglas, die er mit Nitrosodimethylanilin in Gelatine präparierte. Man kann dieses „Woodsche Filter" auch in Form einer Doppelküvette aus Blau-Uviolglas anwenden mit Kupfersulfat in der einen Kammer und p-Nitrosodimethylanilin in der anderen. Das Arbeiten mit Küvetten ist nicht besonders handlich, außerdem muß man bei Küvettenfiltern die angegebenen Konzentrationen genau innehalten. Eine geringere Konzentration des Nitrosofarbstoffes läßt zuviel blaues Licht durch, und bei höherer Konzentration nimmt die Lumineszenzhelligkeit stark ab. Außerdem sind die Lösungen nicht lange haltbar, wie W. Lenz[7]) nachgewiesen hat. Bei rein wissenschaftlichen Untersuchungen sind Flüssigkeitsfilter vielleicht vorzuziehen, weil die Kombinationsmöglichkeit eine größere ist, für die praktische Anwendung kommen aber nur Glasfilter in Betracht. Die Hanauer Quarzlampen-Gesellschaft hat als erste ein sog. Schwarzglas aus Nickeloxydglas verwendet, das in die Analysen-Quarzlampe als Filter hineinmontiert ist. Durch diese überaus handliche Form hat das Studium der Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht erst recht Aufnahme gefunden.

Statt des Schwarzglases der Hanauer Quarzlampe kann auch das U. V.-Schwarzglas der Sendlinger Optischen Glaswerke (Berlin-Lichterfelde, Goerzallee), über das G. Jaeckel[12]) berichtet, verwendet werden.

Die Zusammensetzung eines solchen Nickeloxyd-Glasfilters ist aus einem französischen Patent der Corning Glas Works zu ersehen. Danach kann das Verhältnis an Nickeloxyd im großen ganzen von ½ bis 12% schwanken. Gewisse Stoffe verringern die Durchlässigkeit für Ultraviolett und sind daher unerwünscht. Das sind Kalzium, Magnesium, Bleioxyd, Aluminium und Borsäure. Dagegen kann man Barium und Zinkoxyd verwenden. Die besten Resultate soll folgende Zusammensetzung geben:

SiO_2	50%
K_2O	16%
BaO	25%
NiO	9%

Um die Durchlässigkeit für Rot herabzusetzen, fügt man manchmal extra 1% Kupferoxyd zu.

G. Kögel[6]) warnt vor der Verwendung dieses Schwarzglases, weil es zwar die violetten, blauen, gelben und grünen Strahlen zurückhält, aber wieder rote Strahlen hindurchläßt, die oft rote Fluoreszenz vortäuschen. Durch Vorschaltung einer Kupfersulfatküvette oder durch Verstärkung der Glasstärke ließe sich diesem

Übelstande abhelfen. Bei Porphyrin-Untersuchungen ist man auch so verfahren. Bei der allgemeinen praktischen Anwendung scheint mir die Anordnung der Hanauer Quarzlampe auch mit dem gewöhnlichen Dunkelfilter den Vorzug zu verdienen, weil sie unveränderlich ist. Nur muß man sich bei genaueren Untersuchungen gewisser Unzulänglichkeiten des Filters bewußt sein. Das Jenaer Glaswerk Schott und Genossen bringt eine Liste „Jenaer Farb- und Filtergläser für Wissenschaft und Technik“ in den Handel, in der zur Kennzeichnung der Filter-Eigenschaften für jede Glasart und für 28 verschiedene Wellenlängen aus dem Bereich des ultravioletten, sichtbaren und des ultraroten Spektrums die Lichtdurchlässigkeit angegeben wird mit Hinzufügen der Durchlässigkeitskurven. Für Lumineszenz-Analysen ist von diesen Filtern die Glasart UG 1 mit Namen Uvet-Glas geeignet. Es ist ein dunkles Violettglas, das für Ultraviolett und in geringem Maße für das äußerste Rot durchlässig ist. Es mag nochmals darauf hingewiesen werden, daß es sich empfehlen dürfte, in jeder Arbeit das benutzte Filter zu erwähnen.

Die Wellenlängen des Lichtes drückt man bekanntlich in $m\mu$ (Milli-Mikron $= \frac{1}{1\,000\,000}$ mm) oder in „Ångström“, einer zehnmal kleineren Einheit aus. Das sichtbare Licht umfaßt die Wellenlängen von etwa 800—400 $m\mu$ oder 8000—4000 Å, das ultraviolette Gebiet reicht von 4000 bis etwa 1500 Å-Einheiten. Was die Wellenlänge des filtrierten ultravioletten Lichtes anbetrifft, so wird ungefähr das Ultraviolett zwischen 400 und 300 $m\mu$ isoliert, wobei der Hauptteil auf die sehr starke Linie bei 366 $m\mu$ entfällt. Aus der Abb. 1 ist die Durchlässigkeit der verschiedenen Filter zu ersehen.

Wenn so die Wahl des Verdunklungsfilters als das Wichtigste zu bezeichnen ist, so ist andererseits die Art der Erzeugung des ultravioletten Lichts von nur sekundärer Bedeutung. Da hier langwelliges Ultraviolett, also Strahlen von 400—300 $m\mu$, in Betracht kommt, so könnte man prinzipiell Sonnenlicht nehmen, ferner jede Bogenlampe, Nitralampe, Quarzlampe u. a. Beim weiteren Ausbau der Methode wird es also vorkommen, daß sich der eine oder andere Forscher einen besonderen Beleuchtungsapparat zusammenbaut, der sich für seine speziellen Zwecke eignet, so wie es E. Tiede und Fr. Goldschmidt[41]) bei ihrer Untersuchung der Phosphoreszenz von Berylliumsulfid getan haben. In den Preislisten vieler Werkstätten optischer und photochemischer Apparate

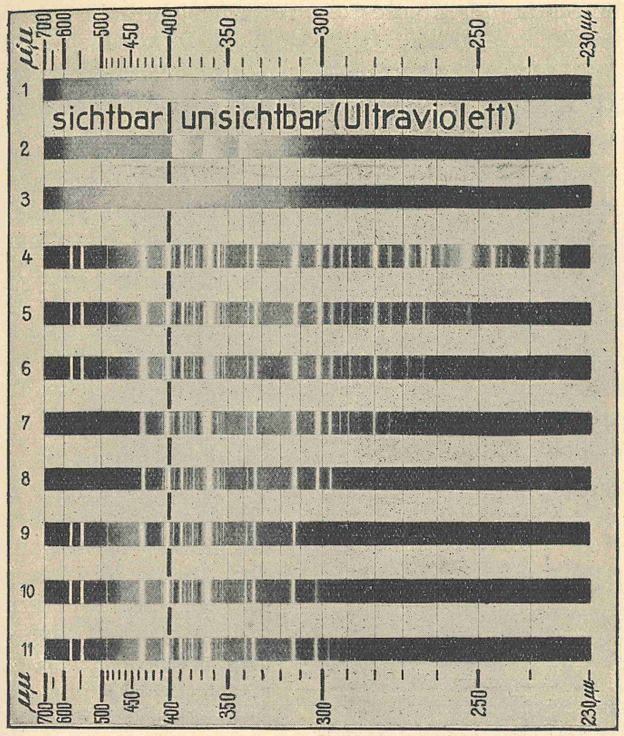


Abb. 1.

Nr. 1. Sonne (in der Ebene)
Nr. 2. Kohlenbogenlampe
Nr. 3. Hanauer Solluxlampe (Hyperämietherapie)
Nr. 4. Hanauer Quarzlampe „Künstliche Höhensonne“
Nr. 5. Hanauer Quarzlampe durch 1,3 mm Klar-Uviolglas
Nr. 6. Hanauer Quarzlampe durch 2,6 mm (doppelt) Klar-Uviolglas
Nr. 7. Hanauer Quarzlampe durch 1,3 mm Uviolglas-Blaufilter „Normal“
Nr. 8. Hanauer Quarzlampe durch 2,6 mm (doppelt) Uviolglas-Blaufilter
Nr. 9. Hanauer Quarzlampe durch sehr dünnes Fensterglas (1 mm)
Nr. 10. Hanauer Quarzlampe durch Celluloidschirm 0,25 mm
Nr. 11. Hanauer Quarzlampe durch Glimmerschirm 0,05 mm

finden sich Beleuchtungseinrichtungen für Lumineszenz-Analyse angeführt. Hier sollen nur solche Apparate näher erwähnt werden, die speziell für lumineszenz-analytische Untersuchungen gebaut sind und sich auf allen noch zu erwähnenden Gebieten anwenden lassen.

Da die Stärke der Fluoreszenzerscheinungen natürlich von der Intensität des erregenden Lichtes abhängt, so kommen für makroskopische, visuelle Beobachtungen zwei Lichtquellen in Betracht:

1. Bogenlampen mit Eisen-, Wolfram- oder Nickelkohlen.
2. Quarz-Quecksilberbrenner.

Die Kohlenbogenlampen haben den Vorteil, daß sie allen Stromgattungen mit geeigneten Widerständen angeschlossen werden können. H. Lehmann verwendete eine Bogenlampe mit Eisenlichtkohlen, das Lumineszenz-Mikroskop der Firma Zeiss in Jena kann mit Nickellichtkohlen geliefert werden. F. W. Müller-Essen[9 u. 13]) stellt eine Analysen-Ultra-Lampe her, die eine Doppelflammen-Bogenlampe enthält mit speziell eisen- und wolframhaltigen Kohlen, die eine äußerst intensive ultraviolette Emission erzeugen sollen. Die Lampe wird als „Normalmodell“ und als „Textilmodell“ geliefert.

Der Vorteil dieser Lampe soll in der Benutzung einer Doppelflammen-Bogenlampe statt des Quarzbrenners liegen. Das Spektrum ist hierbei im Gegensatz zu der bekannten Quarzlampe, die ein Linienspektrum mit großen Lücken liefert, ein nahezu kontinuierliches. Nach Kauffmann[3]) liegt darin gerade ein Nachteil. Der Quecksilberdampf sendet sowohl im sichtbaren als auch im Ultraviolett eine Reihe lichtstarker Linien aus, die weit genug auseinanderliegen, um dazwischen Fluoreszenzbanden klar und ungestört hervortreten zu lassen. Diese Verhältnisse gestalten sich beim Quecksilberbogen besonders günstig, und die meisten anderen Metallbogen, auch wenn sie noch so intensiv sichtbar und ultraviolett strahlen, stehen ihm an allgemeiner Brauchbarkeit erheblich nach.

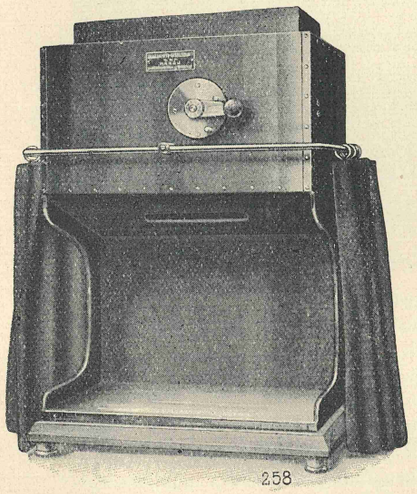


Abb. 2. Analysen-Quarzlampe. Original Hanau.

Von den Quarz-Quecksilberlampen ist zuerst die „Analysen-Quarzlampe“ der Hanauer Quarzlampengesellschaft m. b. H.

(Abb. 2) zu erwähnen. Sie gab recht eigentlich den Anstoß zu der raschen Entwicklung der Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht. Da das Modell dieser Lampe in den langen Jahren der Benutzung nicht geändert zu werden brauchte, muß sie sich bewährt haben. Der Quarz-Quecksilberbrenner (Abb. 3) liefert auch bei längerem Bestrahlen ein gutes, stetiges Licht, so daß die Analysen-Quarzlampe für makroskopische, mikroskopische und photographische Untersuchungen gleich brauchbar ist.

J. Werder und C. Zäch[14]) haben die beiden zuletzt erwähnten Lampen, die Analysen-Ultra-Lampe nach Dr. Müller und die

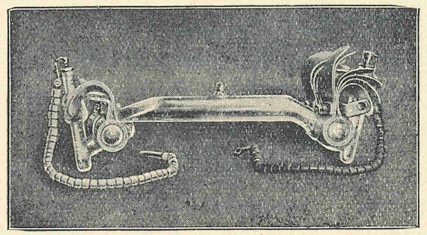


Abb. 3. Quarzquecksilberbrenner.

Hanauer Analysen-Quarzlampe vergleichend geprüft und führen folgende Vor- und Nachteile der Lichtbogenlampe gegenüber der Hanauer Lampe an:

Vorteile:

1. Geringere Anschaffungskosten.
2. Es sind für Betrieb mit Wechselstrom keine kostspieligen Transformatoren und Drosselspulen nötig.
3. Die Lampe ist sofort betriebsbereit, da der Kohlelichtbogen seine volle Intensität unmittelbar nach der Inbetriebsetzung erreicht. Die Einbrennzeit der Quarzlampe fällt demnach weg. Die Lichtbogenlampe kann beliebig ein- und ausgeschaltet werden, während beim Quarzbrenner häufiges Ein- und Ausschalten nachteilig wirkt.
4. Die bei den Quarzlampen nach einer gewissen Brenndauer nötige Regenerierung des Brenners fällt weg.
5. Das Ultraviolett-Filter und der Beobachtungsraum sind etwas größer als bei der Hanauer Lampe. Mit Hilfe des beigegebenen Beobachtungsrohres können auch in hellen Zimmern Fluoreszenzversuche vorgenommen werden.

(Das Nickeloxyd-Filter selbst unterscheidet sich nicht von dem der Hanauer Lampe).

Nachteile:

1. Der Lichtbogen entwickelt eine bedeutende Hitze und lästige Dämpfe.
2. Durch herabfallende glühende Kohlepartikelchen zerspringt das Ultraviolett-Filter oft; es kann dies zwar einigermaßen vermieden werden durch Vorschalten der beigegebenen hellen Schutzglasscheibe aus ultraviolett-durchlässigem Glas. Die glühenden Kohleteilchen schmelzen jedoch auf der leicht schmelzbaren Schutzglasscheibe ein und vermindern mit der Zeit deren Lichtdurchlässigkeit.
3. Infolge des allmählichen Abbrennens der Kohlen wandert der beleuchtete Streifen im Beobachtungsraum von hinten nach vorn.
4. Viele Objekte, besonders solche in fester Form, zeigen unter der Lichtbogenlampe einen störenden rötlichvioletten Schimmer, der unter Umständen die charakteristische Fluoreszenzfarbe völlig verdecken kann. Zinkoxyd z. B. zeigt normalerweise im filtrierten ultravioletten Licht eine typische grüngelbe Fluoreszenz, während es unter der Lichtbogen-Ultralampe blaß rötlichviolett aussieht.

   Bei der Analysenquarzlampe zeigen sich diese störenden Erscheinungen nicht.
5. Die Intensität der Ultraviolett-Strahlung ist bei der Lichtbogen-Ultralampe beträchtlich schwächer als bei der Analysenquarzlampe.
6. Relativ rasche Abnützung der Kohlen (Brenndauer eines Kohlenpaares 3—4 Stunden bei ununterbrochener Benützung).

Eine Entgegnung auf diese Ausführungen soll im Druck sein. Beim Abschluß des Buches konnte sie nicht mehr berücksichtigt werden.

Von den erwähnten Quarz-Quecksilberlampen unterscheidet sich eine neue Quarz-Quecksilberlampe nach Patent Jaenicke[15]) dadurch, daß ihr Brenner nicht evakuiert ist, sondern unter Atmosphärendruck steht. Sie wird von der Firma Karl Engel, Berlin-Pankow, Florastraße, und von der Firma R. Fuess, Berlin-Steglitz, Düntherstraße 8, als technische Analysenlampe (Abb. 4) in den Handel gebracht. Als Vorteil der Lampe werden angeführt, daß die maximal erreichbare Intensität schneller erreicht wird,

die sog. Einbrennzeit also kürzer ist, daß keine Abkühlungszeit nötig ist, und daß eine Falschpolung nicht möglich ist. Als Nachteile wären anzuführen, daß das luftleere Füllen viel Übung erfordert, daß für den Betrieb der Lampe Gleichstrom erforderlich ist; bei Wechselstrom muß ein Gleichrichter vorgeschaltet werden, der den Preis entsprechend erhöht. Da wir die Lampe selbst nicht in Gebrauch gehabt haben, müssen wir uns eines Urteils enthalten. Es kommt ja auch nicht allein auf den Brenner an. Ob das Lichtschutzgehäuse der Jaenicke-Lampe ein universelles Arbeiten gestattet, läßt sich deshalb nicht angeben. Eine gleichzeitige Beleuchtung von zwei Arbeitsplätzen, z. B. beim Mikroskopieren mit Hilfe von einem Mikroskopierspiegel ist nach unseren Erfahrungen nicht empfehlenswert, da die Lichtintensität zu schwach wird. Mit dem Modell der Hanauer Analysen-Quarzlampe lassen sich makroskopische und mikroskopische Untersuchungen ausführen, lassen sich kleine und große Flächen zur photographischen Aufnahme bestrahlen. Bei unseren langjährigen Arbeiten ist uns kein Fall vorgekommen, wo wir diese Lampe nicht verwenden konnten. Der Praktiker kann sich nicht für spezielle Zwecke besondere Konstruktionen anschaffen, sondern will möglichst mit einem Modell alles erledigen können.

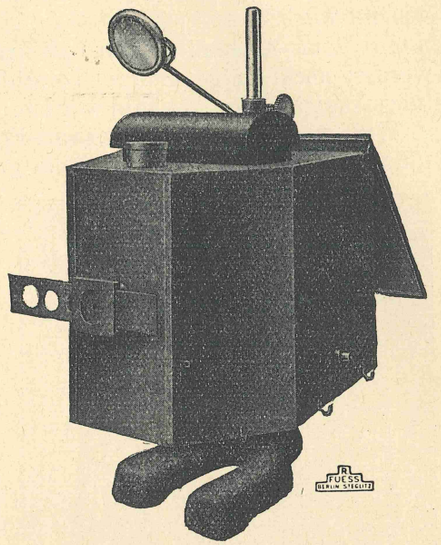


Abb. 4. Technische Analysenlampe, Patent Jaenicke.

Bei unseren photographischen Aufnahmen kam es nun darauf an, möglichst große Flächen zu bestrahlen. Auf unsere Veranlassung wurde von der Hanauer Quarzlampengesellschaft an der Hinterwand der Analysen-Quarzlampe ein Filter von der Größe 12×23 cm eingebaut, worüber später eingehender berichtet wird. Auch von seiten der Textilindustrie und Medizin wurde der Wunsch laut, größere Flächen untersuchen zu können. Auf Grund dieser Anregung wurde von der Hanauer Quarzlampengesellschaft das sog. Hängemodell der Analysen-Quarzlampe gebaut. (Abb. 5.)

Für gewisse Spezialzwecke hat sich diese Konstruktion mit bestem Erfolg bewährt. Ein Nachteil für verschiedenartige Anwendung dürfte darin liegen, daß jedesmal eine Aufhängevorrichtung notwendig wird.

In dem Abschnitt über „Mikroskopische Untersuchungen" werden noch einige andere Vorschläge für Ultraviolett-Beleuchtungsvorrichtungen erwähnt werden.

Will man solche Lumineszenz-Erscheinungen, wie sie weiter unten beschrieben werden, einem größeren Hörerkreis recht anschaulich vorführen, so kann man sich nach J. Plotnikow[10]) einer starken Bogenlampe von etwa 100 bis 200 Ampère Stromstärke mit Nickellichtkohlen der Siemens-Schuckertwerke bedienen. Man stellt die Lampe in den Abzug, der meistens in chemischen Hörsälen hinter dem Vorlesungstisch vorhanden ist, schließt sie durch einen Karton oder Brett vom Publikum lichtdicht ab und läßt nur eine Öffnung von etwa 20×20 cm frei, in die man ein „Ultravioletts chwarzglas" von den Sendlinger Optischen Werken, Berlin - Lichterfelde, lichtdicht einstellt. Um das Glas vor dem Zerspringen zu schützen, muß es mit einem starken Ventilator gekühlt werden. Da eine so starke Bogenlampe nicht immer zur Verfügung steht, kann man dieselbe Erscheinung auch erreichen, falls der Raum nicht allzu groß ist, indem man die Hörer mit der gewöhnlichen Analysen-Quarzlampe, in der an der Hinterwand das soeben erwähnte große Filter eingebaut ist, bestrahlt. Wenn das Licht über das Auditorium flutet, bekommt man ein phantastisches Zauberbild zu sehen.

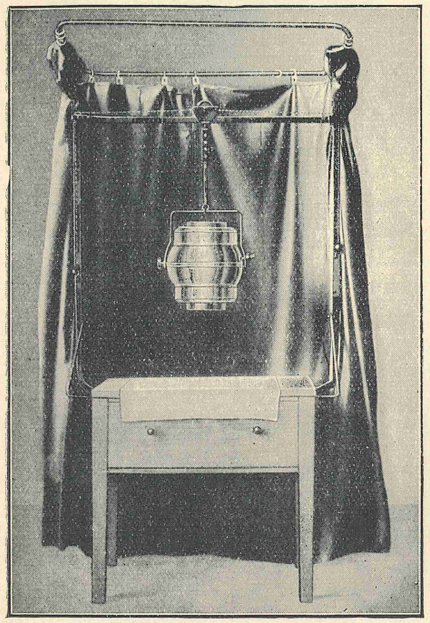


Abb. 5.
Versuchsanordnung der Textilforschungsanstalt Krefeld e. V. (Dr. Weltzien).

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß Siegmud Sauber-mann-Berlin und Karl Zeiss-Jena[11]) sich ein Verfahren zur Erzeugung eigenartiger Lichteffekte haben patentieren lassen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die zur Fluoreszenz zu erregenden Stoffe außer unsichtbaren Strahlen einer Lichtquelle auch noch Fluoreszenzlicht von anderen fluoreszierenden Stoffen wirken läßt. Die Mischung von hexagonal kristallisiertem Zinksulfid mit

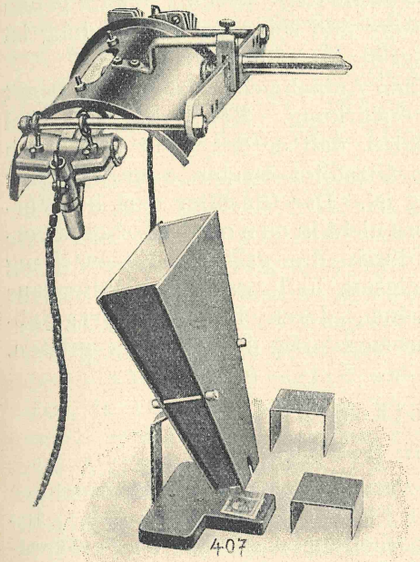


Abb. 6.
Lichtkonzentrator Hanau.

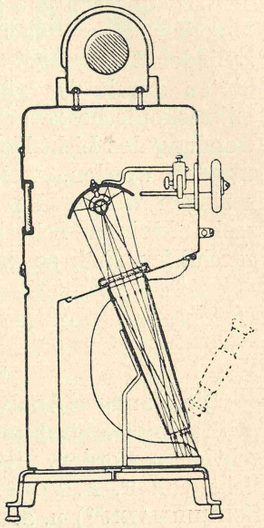


Abb. 7.
Querschnitt des Lichtkonzentrators.

Paraffin leuchtet unter dem Einfluß ultravioletter Strahlen kanariengelb, die Mischung von gelbrot fluoreszierendem Rhodamin auf Paraffin je nach dem Mischungsverhältnis kobaltblau, violett bis burgunderrot.

Es war schon erwähnt, daß E. Tiede und Fr. Goldschmidt[41]) eine kleine Bogenlampe konstruiert haben, bei der die annähernd punktförmige Lichtquelle mit Hilfe einer Linse eine so intensive Bestrahlung auf kleiner Fläche zuläßt, daß auch bei ganz lichtschwachen Präparaten völlig ausreichende Lumineszenz-Effekte entstehen. Bei der Analysen-Quarzlampe läßt es sich durch gewisse Hilfseinrichtungen ebenfalls erreichen, das Licht auf kleinerer Fläche in entsprechend größerer Konzentration zu haben. Der dazu verwendete „Lichtkonzentrator" (Abb. 6 u. 7) besteht

1. aus einem Zylinder-Hohlspiegel (der hinter dem Leuchtrohr des Brenners an dessen Kippschiene angebracht wird), mit einer Justiereinrichtung, die den Leuchtfaden genau in die Brennlinie des Spiegels bringt;
2. aus einem Konzentrier-Trichter, der in den Bestrahlungsraum eingestellt wird; die obere rechteckige Öffnung umfaßt genau das Areal des Dunkelfensters und seine untere Mündung ist auf ungefähr Briefmarkengröße zusammengezogen.

Nach unseren photographischen Aufnahmen erreicht man damit ungefähr eine 10fache Lichtverstärkung. Man lasse sich den Zylinder-Hohlspiegel so einrichten, daß er das Licht auch nach hinten durch das rückwärtige Glasfilter senden kann, was für mikroskopische Zwecke wichtig ist. Das Glasfilter darf bei Verwendung des Licht-Konzentrators nicht in einer Glasscheibe verwendet werden, weil diese durch die größere Hitzewirkung springen würde. Es muß in diesem Falle das Dunkelfilter aus sechs kleinen Scheiben bestehen, deren Ränder schräg abgeschliffen sind, so daß sie dachziegelartig übereinander greifen.

II. Methodik

a) Qualitative Beobachtung

Die Hanauer Analysen-Quarzlampe ist zuerst in der Broschüre „Ultraviolette Strahlen und ihre Eigenart" von L. J. Busse[16]) beschrieben worden. Kürzere Bearbeitungen sind weiter veröffentlicht von F. A. Förster[17]), M. Duyster[18]), E. Wagner[21]), R. Schnurmann[22]) u. a.

Im Verlaufe der Arbeiten mit dieser Lampe hat sich eine gewisse Methodik herausgebildet, die für den Anfänger zu wissen wichtig scheint. Bei der Hanauer Analysen-Quarzlampe befindet sich das dunkle Filterglas nur am Boden der oberen Brennerkammer, so daß man im Beobachtungsraum nur im auffallenden Lichte beobachtet. Es empfiehlt sich, das gewöhnliche dunkelgraue Glas zur Beobachtung des Brenners an der Hinterwand der Brennerkammer ebenfalls durch ein Schwarzglasfilter zu ersetzen, da man dann bei verdunkeltem Arbeitsraum auch im durchfallenden Licht beobachten und auf größere Entfernungen hin viel größere Flächen bestrahlen kann. Im Abschnitt XI wird gezeigt, daß mit dieser Anordnung die photographischen Aufnahmen gemacht werden.

Was sonst die Technik der Beobachtung von Lumineszenz-Erscheinungen betrifft, so lassen sich feste Stoffe direkt unter der Lampe betrachten. Pulverförmige Stoffe werden auf eine Unterlage gelegt. Robl[40]) hat dazu Tonplatten empfohlen. Man könnte auch Porzellanplatten oder Uhrgläser aus Porzellan, wie sie die Firma Rosenthaler in den Handel bringt, nehmen. Alle diese Unterlagen erscheinen aber unter der Lampe dunkelviolett, und diese dunkle Fluoreszenz stört mehr, als man annimmt. Wir haben bei der Untersuchung von anorganischen Produkten feine Unterschiede, die durch verschiedenen Fabrikationsgang bedingt wurden, erst feststellen können, als wir als Unterlage eine schwarze stumpfe Pappe nahmen. Schwarzes Glanzpapier eignet sich auch nicht. Es ist also vor allen Unterlagen, die selbst — wenn auch dunkel — fluoreszieren, zu warnen.

Manche Forscher haben sich damit begnügt, die Brauchbarkeit der Methode durch Bestrahlung von festen Stoffen an sich zu studieren. Es gibt nun aber viele Stoffe, die in festem Zustande keine Veränderung zeigen, häufig aber schöne Fluoreszenz-Erscheinungen auftreten lassen, wenn sie in Lösung gebracht werden, wie z. B. das Fluoreszein. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei Phenolphthalein, das im festen Kristallzustand außerordentlich intensiv bläulich-weiß leuchtet, während es in alkoholischer Lösung kaum, in alkalischer Lösung überhaupt nicht fluoresziert. Die intensiv grüne Fluoreszenz von Bariumplatincyanür verschwindet beim Auflösen in Wasser. Die Lumineszenz fester Stoffe kann weiter beeinflußt werden durch den Feinheitsgrad. Ein gröberes Kristallpulver bleibt vielleicht dunkel, während dasselbe Präparat in leichter voluminöser Form leuchtet. Die Beeinflussung der Lumineszenz kann weiter durch beigemengte Stoffe stattfinden. Das rosarote Leuchten des Aragonits und Kalkspates, das blaue oder gelbe Leuchten einzelner Diamanten wird man sich als bedingt durch kleine Verunreinigungen zu erklären haben. Schließlich kann die Fluoreszenz auch durch Gegenwart gewisser Stoffe verhindert oder „entscheint" werden. So wird z. B., um die Fluoreszenz von flüssigem Paraffin herabzudrücken oder aufzuheben, Nitronaphtalin als Entscheinungsmittel zugesetzt. Will man weniger intensive rote Fluoreszenzen feststellen, so beobachtet man hinter einem Blaufilter. Die sonstige Verwendung von verschiedenfarbigen Gläsern zur Beobachtung von Lumineszenz-Erscheinungen ist möglich und auch in der Praxis der Edelstein-Untersuchung schon angewendet worden[19]). Die Hanauer Quarzlampen-Gesellschaft bringt für diesen Zweck ein Farbfilter in den Handel, und zwar, wie Abb. 8 zeigt, eine Rahmentafel mit eingesetzten 4 verschiedenen Farbfiltern, die von Lundén[167]) für Zucker- und andere Untersuchungen angegeben und erprobt wurden. Für diesen Rahmen kann man von der Firma „Lifa"

Lichtfilterfabrik, Augsburg B 35, passende Filterblätter in den verschiedensten Farbtönen beziehen. Es muß allerdings dabei berücksichtigt werden, daß ein Filter, je mehr selektiv es ist, unvermeidlich um so mehr das Licht schwächt, so daß man nur in gewissen besonderen Fällen von solchen Lichtfiltern Gebrauch machen wird.

Je nach dem vorliegenden Untersuchungsmaterial wird man sich eventuell selbst Filter anfertigen müssen. So hat G. Kostka[158]) festgestellt, daß sich die synthetischen Kunstharze vom Typus der Resite von den sog. Ureiten (siehe darüber Abschnitt VII d) durch ihr verschiedenes Durchlässigkeitsvermögen für ultraviolette

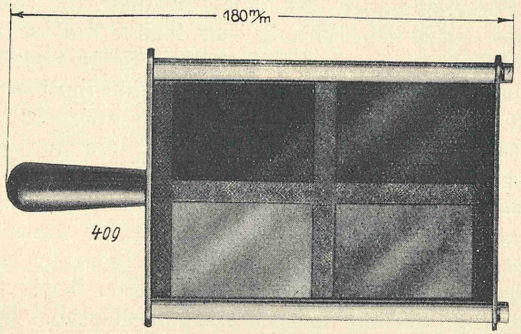


Abb. 8. Farbfilter Hanau.

Strahlen scharf unterscheiden lassen. Stellt man sich eine klare, durchsichtige Platte eines Resites her und benutzt diese als Filter, so leuchtet Bernstein nicht mehr auf, weil Resit sämtliche die Fluoreszenz anregenden Strahlen absorbiert. Durch eine Filterplatte aus Ureit (Pollopas) wird die Fluoreszenz nicht geschwächt.

Bei Gemischen von festen Stoffen, von denen der eine fluoresziert, der andere dagegen nicht, wird bei einem gewissen Prozentgehalt die Fluoreszenz ausbleiben. Fr. Hein und W. Retter[23]) haben die Mischungsverhältnisse von Zinkoxyd, Uranylsulfat und Anisil mit verschiedenen nichtfluoreszierenden „Decksubstanzen" bestimmt, bis eben keine oder kaum noch eine Fluoreszenz mehr wahrnehmbar war. Die folgende Tabelle zeigt die Resultate. Die Zahlen bezeichnen die Gewichtsteile Decksubstanz, die pro 1 Gewichtsteil Fluoreszenzsubstanz zugesetzt waren.

	Zinkoxyd	Uranylsulfat	Anisil
Kupferoxyd	40—50	80—100	400—500
Mennige	80—100		
Chromoxyd	20—25	25—30	350—400

	Zinkoxyd	Uranylsulfat	Anisil
Eisenoxyd	2—3	4—5	60—70
Zinnober	5—8	8—10	200—250
Azobenzol	30—50	50—70	250—300
Kaliumbichromat	75—100		
Bleiglätte	40—50		

Die Verfasser weisen mit Recht darauf hin, daß stark fluoreszierende Substanzen durch nicht erregbare Stoffe vielfach schon völlig abgedeckt werden, wenn sie noch einen beträchtlichen Bruchteil des Gemisches ausmachen und analytisch keinesfalls vernachlässigt werden dürfen. In einzelnen Fällen — Eisenoxyd und Zinnober — beträgt der Anteil der fluoreszierenden Substanz bis zu 30% und ist doch nicht mehr wahrnehmbar. Des weiteren lehrt der Vergleich der Wirksamkeit der verschiedenen Decksubstanzen, daß ihr Wirkungsgrad sehr differieren kann und demgemäß auch die Natur der jeweils vorhandenen Beimengungen bei Fluoreszenzbeobachtungen nicht vernachlässigt werden darf.

Diese so wichtigen Beobachtungen wurden nur makroskopisch ausgeführt. Eigene Versuche mit unserer Mikroskopier-Einrichtung mit auffallendem Licht ergaben, daß man unter dem Mikroskop die Fluoreszenz bei noch wesentlich geringerem Prozentgehalt erkennen kann. Bei einer Mischung von 1 Teil Zinkoxyd mit 10 Teilen Zinnober war die Fluoreszenz noch deutlich zu erkennen, bei einem Mischungsverhältnis von 1 auf 100 sah man nach sehr gutem Mischen immer noch vereinzelte grüngelb leuchtende Punkte.

Man könnte dem entgegenhalten, daß es im Mörser doch nicht möglich ist, eine einwandfreie Zerteilung zu erreichen. Wir haben deshalb auch homöopathische Verreibungen untersucht, die uns von der Homöopathischen Central-Apotheke Dr. Willmar Schwabe in Leipzig liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt waren, und zwar Calomel, Urannitrat, Chininsulfat, Salizylsäure und Hydrastin in folgenden Verreibungen oder Konzentrationen:

D.1 = 1 : 10
D.2 = 1 : 100
D.3 = 1 : 1000
D.4 = 1 : 10 000
D.5 = 1 : 100 000
D.6 = 1 : 1 000 000

Bei den Calomel-Verreibungen fluoreszierte D·1 gleichmäßig rosa, die Fluoreszenz ging bei den weiteren Verreibungen mehr in Violett über. D·6 unterschied sich selbst bei makroskopischer Betrachtung immer noch etwas von der Leuchtfarbe des reinen Milchzuckers. Mikroskopisch war D·1 ebenfalls gleichmäßig rosa

gefärbt, D·2 zeigte gleichmäßig verteilte rosa leuchtende Kristalle, die bei weiterer Verdünnung immer mehr abnahmen. Bei D·5, also einer Konzentration von 1 : 100 000, konnten noch ganz vereinzelt Kristalle gefunden werden, während in D·6 bei 10 Präparaten nichts mehr beobachtet wurde. Ähnlich lagen die Verhältnisse bei Chininsulfat und Urannitrat. Bei letzterem wurde selbst in einer Konzentration von 1 auf 1 Million noch ein leuchtender Kristall in dem mikroskopischen Präparat entdeckt. Nur bei Hydrastin traten Unregelmäßigkeiten auf, die noch aufgeklärt werden sollen. Diese Untersuchungen zeigen, daß Milchzucker in diesen Fällen nicht als „Decksubstanz" wirkt, andererseits liegt hier eine Methode vor, um die Gleichmäßigkeit von homöopathischen Verreibungen zu kontrollieren.

Flüssige Stoffe beobachtet man in kleinen Bechergläsern oder Reagenzröhrchen. Dabei ist erstens die Oberfläche und zweitens die Flüssigkeit selbst zu beobachten. Im auffallenden Licht zeigen viele Flüssigkeiten Lumineszenz-Erscheinungen nur an ihrer Oberfläche. Man betrachte deshalb flüssige Stoffe oder Lösungen immer auch im durchfallenden Licht, was am besten dadurch geschieht, daß an der Hinterwand der Analysen-Quarzlampe ein Schwarzglasfilter eingesetzt und im Dunkelzimmer beobachtet wird.

Die Beobachtung im Streiflichte (Beobachtungsrichtung senkrecht zur Auffallrichtung des Lichtes) deckt sich im allgemeinen mit den Beobachtungen im auffallenden Licht auf schwarzer Unterlage, zeigt aber oft intensivere Farben. Außer der Fluoreszenzfarbe lassen sich auch die Trübungserscheinungen zur Charakterisierung einer Flüssigkeit heranziehen.

Bei Ölen wird vorgeschlagen, 2—3 ccm zuerst im Reagenzrohr zu beobachten, dann das geschlossene Reagenzrohr umzukehren, so daß das Öl nach unten fließt. Dadurch nimmt die Intensität und Reinheit der Fluoreszenzfarben zu. Oder man läßt, wie H. Marcelet[235]) es bei Lebertran ausgeführt hat, das Öl langsam am Glase herunterlaufen.

Der Einfluß des Glases des Beobachtungsgefäßes oder Reagenzrohres ist in mehrfacher Hinsicht zu beachten. Zuerst ist zu fragen, ob Glas überhaupt den hier in Betracht kommenden langwelligen Teil des ultravioletten Lichtes hindurchläßt. Nach J. Eisenbrand[24]) ist der Lichtdurchlaß einer gewöhnlichen Glasplatte von 7 mm Dicke folgender:

Wellenlänge in mμ	Durchlaß
366	90 %
334	14 %
313	unter 1 %

Das durch das Schwarzglasfilter durchgehende Ultraviolett wird also durch gewöhnliches Glas gewöhnlicher Dicke fast ungeschwächt hindurchgelassen. Man kann deshalb auch, wie in Abschnitt XI und XII geschildert wird, mit Glasoptik photographieren und mikroskopieren. Es ist also nicht nötig, Quarzgefäße zur Beobachtung zu verwenden.

Dann ist aber zweitens zu beachten, daß viele Glasarten selbst fluoreszieren (meist grünlich-gelb). Man überzeuge sich also immer vorher, ob das verwendete Glas keine Fluoreszenz besitzt. Nach M. Haitinger, H. Jörg und V. Reich[247]) waren fluoreszenzfrei:

Jenaer Phiolenglas,
Normalthermometerglas,
altes Jenaer Geräteglas,
Suprax,
Duran,
Wiener Geräteglas,
Kavalier Bohemia,
Moosbrunnenglas,
eine Sorte Thüringer Glas.

Vollkommen ungeeignet sind die Sorten Eserco, Schott und Genossen 20 und 390, Pyrexglas und die meisten Thüringer Röhrengläser wegen ihrer gelben, Jenaer Glasröhren, Durax und Supremax wegen ihrer rötlichen Fluoreszenz.

Lösungsmittel müssen natürlich optisch leer sein und dürfen selbst nicht fluoreszieren. Von den üblichen Lösungsmitteln sind Äther, reiner Petroläther, Amylalkohol und Chloroform die geeignetsten. Alkohol zeigt eine bläuliche bis blaugraue Fluoreszenz. Durch Destillation unter Zurücklassen von etwa 10% kann er leicht fluoreszenzfrei gemacht werden. Der Destillationsrückstand fluoresziert dann intensiv blau. Auch ist die Wahl des Lösungsmittels nicht gleichgültig. Mit der Natur des Lösungsmittels ändert sich sehr häufig die Farbe der Fluoreszenz, was H. Kauffmann[20]) als „Fluoreszenzwechsel" bezeichnet hat. Läßt eine Lösung die Fluoreszenz nicht deutlich erkennen, so hilft häufig ein Ausschütteln. Reich und Haitinger[236]) schütteln Weine mit Äther und Chloroform aus, Litterscheid[237]) mit Amylalkohol. P. W. Danckwortt und E. Pfau[68]) weisen Chlorophyll in Tinkturen und Extrakten durch Ausschütteln mit Äther nach.

Wichtig ist ferner die Reaktion des flüssigen Mediums. Es kann die Fluoreszenz im alkalischen Medium verschwinden, bei Zusatz von Säure wieder auftreten oder umgekehrt. Diese Tatsache ist

benutzt worden, wie später erörtert wird, um Chininsulfat und Umbelliferon als fluoreszierende Indikatoren in Vorschlag zu bringen. Umbelliferon fluoresziert in saurer Lösung nicht, Chinin dagegen fluoresziert in verdünnter Schwefelsäure stark, nicht aber in starker Salzsäure. Einzelne Harze fluoreszieren stark auf Zusatz von Ammoniak. Beispiele hiervon werden unten reichlich gegeben werden.

Ebenso wie die Fluoreszenz von festen Stoffen häufig erst in Erscheinung tritt, wenn sie in Lösung gebracht werden, so kann man das Leuchten von Flüssigkeiten dadurch wesentlich verstärken, daß man für eine möglichst feine Verteilung der Flüssigkeit oder des gelösten Stoffes sorgt, was durch Adsorption an geeignetem Material geschehen kann. Gerngross, Bán und Sándor[113]) nehmen bei der Untersuchung von künstlichen und natürlichen Gerbstoffen Watte und unterscheiden sogar zwischen einer „Faserfluoreszenz" und einer „Flüssigkeitsfluoreszenz". Bei Verwendung von verschiedenen Adsorbentien wird sich für bestimmte Stoffe eine selektive Adsorption finden lassen. O. Gerngross, G. Sándor und K. Tsou[119]) haben das verschiedene adsorptive Verhalten des unter der Lampe leuchtenden Quebracho- und des Fichtenrindenstoffes an Nitro- und Azetylzellulosen untersucht. Bei Ölen untersucht man einen Ölfleck auf Filtrierpapier.

Bei seinen Studien über den Zustand des Chlorophylls in der lebenden Pflanze hat K. Noack[98]) rotfluoreszierende Chlorophyll-Adsorptionsverbindungen im Modell hergestellt, wobei sich als brauchbarstes Adsorptionsmittel das Willstättersche Aluminiumhydroxyd C erwies. Weiter wurden Kaolin, Tristearin und Eiweißstoffe verwendet. P. W. Danckwortt und E. Pfau[75]) empfehlen ein Aufziehen der Flüssigkeit in Filtrierpapierstreifen nach Art der Kapillaranalyse. Die Kapillarbilder zeigen dann ganz charakteristische Farbzonen unter der Lampe. Dieselbe Kapillarmethode verwenden auch V. Reich und M. Haitinger[236]) bei der Unterscheidung von Trauben- und Obstwein, L. Petri[69]) zum Nachweis einer Pflanzenschädigung durch Schwefeldioxyd und P. Ernst und E. Jentschitsch[107]) bei Drogen des österreichischen Arzneibuches. Rapp[25]) und C. A. Rojahn[26]) haben die Methode dadurch verbessert, daß sie langgestreckte Kapillarbilder herstellen und diese unter der Lampe beobachten. Dazu wird als Unterlage von einer Seite dasselbe Filterpapier, von anderer Seite schwarzes Papier vorgeschlagen. Als zweckmäßig hat es sich nach Rapp ferner erwiesen, wenn man die Streifen vor der Farbenbeurteilung einige Minuten unter die Quarzlampe legt und die

Strahlen einwirken läßt. Im allgemeinen sind die Streifen, wenn man sie im Dunkeln aufbewahrt, monatelang haltbar. Im Tageslicht verblassen sie allmählich.

Diese Änderung der Fluoreszenz ist für den Analytiker nicht unwichtig. Solange sich die Fluoreszenzfarbe nicht zahlenmäßig festlegen läßt, wird man in vielen Fällen sich Testproben — bei der Kapillaranalyse Teststreifen — zum Vergleich vorrätig halten, die vor Licht geschützt aufbewahrt werden müssen. Schon O. Gerngross und M. Schulz[231]) haben über eine auffallende Lichtempfindlichkeit der gelben Fluoreszenz der Milch berichtet. In einer Arbeit „Über die Änderung der Fluoreszenz im ultravioletten Licht" haben M. Haitinger und V. Reich[27]) das Verblassen der Fluoreszenzfarbe an den verschiedensten Stoffen, besonders in feiner Verteilung auf Filtrierpapier, beobachten können. Die Abnahme der Intensität ist auf Lichteinfluß zurückzuführen. Wenn man Chlorophyllösungen mit unfiltriertem Quecksilberlicht bestrahlt, so verschwindet die Fluoreszenzfähigkeit nach wenigen Augenblicken, mit gefiltertem Licht dauert die Reaktion länger.

Eine Parallele bildet vielleicht die Mitteilung von R. E. Liesegang[28]), der beobachtet hat, daß gewisse Stoffe (Zellstoff, Kollodiumschicht, Gelatine), die im ultravioletten Licht fluoreszieren, diese Eigenschaft verlieren oder die Farbe des Fluoreszenzlichtes ändern, wenn sie vorher mehrere Stunden von der Sonne bestrahlt oder dem Tageslicht ausgesetzt wurden. Auch die Ultraviolettbestrahlung während der Analyse selbst kann diese Veränderung hervorrufen. Der Verfasser spricht die Vermutung aus, daß dies auch bei anderen Stoffen, die der Ultraviolettanalyse zugänglich sind, der Fall sein dürfte.

Solche Veränderungen können technisch eine Rolle spielen. Geringe Mengen von Mineralölflecken in Baumwollgeweben zeigen sich durch hellbläulichweiße Fluoreszenz an. Man kann auf diese Weise z. B. auch in Jutegarnen Mineralölzusatz zur Batschemulsion, einen solchen in Bindegarnen (Sisal) usw. erkennen [H. Sommer[140 u. 141])]. Pflanzliche Öle leuchten dagegen schwach gelblich. Durch mehrstündige Einwirkung von Sonnenlicht wird aber die Fluoreszenz der Mineralöle erheblich schwächer, und zwar gelblich-weiß, so daß eine Verwechslung mit pflanzlichen Ölen leicht möglich ist.

Es kann aber auch der umgekehrte Fall eintreten, daß durch Lichteinfluß eine Verstärkung der Fluoreszenz stattfindet. Nach P. Wels[224]) zeigt eine Lösung von Serumeuglobin im dunkelgefilterten Ultraviolettlicht eine bläuliche Fluoreszenz. Durch Be-

strahlung mit dem Gesamtlicht der Quecksilberlampe wird diese Fluoreszenzfähigkeit gesteigert. Sie tritt schon nach kleinen Strahlendosen auf und wächst mit zunehmender Bestrahlung. Auch Eiweißspaltprodukte erfahren durch Quarzlampenbestrahlung starke Änderung ihrer Fluoreszenzfähigkeit. J. Becker[62]) bestrahlte eine Reihe pflanzlicher Öle (Olivenöl, Sesamöl, Erdnußöl) mit dem Gesamtlicht der Quarzlampe und fand, daß die ursprünglich weißliche Fluoreszenz in ein ausgesprochenes Gelb umgeschlagen war, ähnlich wie es Lebertran und Butter schon ohne Bestrahlung zeigen. Auch Peptonlösungen zeigen ebenfalls einen Farbumschlag ins Gelbliche.

Solche photochemische Reaktionen können bei der Untersuchung von lebendem Gewebe wichtig werden. S. Bommer[180]) fand, daß mit Röntgenstrahlen behandelte Hautstellen unter der Lampe durch den abgeänderten Farbton ihrer Fluoreszenz deutlich von der nichtbehandelten Haut abgrenzbar waren. Wie wertvoll solche Fluoreszenzänderung in der medizinischen Diagnostik werden kann, zeigte H. Lewin[223]): Ein Patient hatte vor 23 Jahren eine schwere Verbrennung mit siedendem Öl an beiden Unterarmen gehabt. Unter der Analysenlampe erschienen diese Stellen auffallend bläulich-weiß. Von der normalen Hautfärbung waren beide Farbnuancen durch eine unregelmäßige Grenze voneinander abgesetzt, die nur unter der Lampe zu erkennen war.

b) Quantitative Messungen

Bei der Charakterisierung der Lumineszenz-Erscheinungen wird man sich in der Folgezeit nicht mehr allein auf subjektive Beobachtungen verlassen können. Schon deshalb nicht, weil es sehr häufig schwer ist, die Farben zu beschreiben. Wenn mehrere Beobachter aufgefordert werden, dies zu tun, wird man oft Differenzen in den Angaben finden. Es scheinen für die Fluoreszenzbilder unter der Lampe viel mehr Menschen farbenblind zu sein, als für eine Beurteilung von Farben im Tageslicht. Die Entwicklung der Lumineszenz-Analyse drängt immer stärker zu einer quantitativen Auswertung.

Wenn man die Fluoreszenz-Erscheinungen messend verfolgen will, dann muß man die Farbe, die Helligkeit oder Intensität und evtl. auch den Polarisationszustand des reflektierten Lichtes untersuchen. Nach W. Scheffer[29]) untersucht man die Farbe und Helligkeit mit einem Spektrographen auf folgende Weise: Mit einer Lichtquelle, deren Spektrum bekannt ist, beleuchtet man eine kleine und schmale Stelle des Objektes sehr hell und bildet diese hellbeleuchtete Stelle auf dem Spalt des

Spektrographen ab. Oder man entwirft mit einem geeigneten Spektrographen ein Spektrum der bekannten Lichtquelle auf einer möglichst ebenen und glatten Fläche des Versuchsobjekts und nimmt dieses objektive Spektrum mit einem lichtstarken Objektiv auf. Für beide Anordnungen finden sich schematische Abbildungen in der Scheffer'schen Arbeit, auf die hier nur verwiesen werden kann.

Bei der quantitativen Messung der Fluoreszenz spielt die Konzentration der Lösung natürlich eine ausschlaggebende Rolle. Nur bei geringer Konzentration ist die emittierte Energie der Konzentration proportional. Bei höherer Konzentration nimmt die Intensität der Fluoreszenz nach Erreichung eines Maximums wieder ab. Nur in einem bestimmten, ziemlich eng begrenzten Konzentrationsgebiet gilt für die Fluoreszenzemission das Beer'sche Gesetz. Nach F. Perrin[35 u. 36]) ist die Fluoreszenz eine Exponentialfunktion der Konzentration. Analog der Kolorimetrie und Nephelometrie könnte man eine „Fluorometrie" nur für ein kleines Konzentrationsgebiet in Anwendung bringen. L. J. Desha[30]) hat bei Chininsulfat und Anilin-Jodeosin die Intensität der Fluoreszenz durch Änderung der Höhe der Flüssigkeits-Säule mit einer Vergleichslösung bekannten Gehalts im Kober'schen Nephelometer festgestellt. Die Intensitäts-Konzentrations-Kurve war in diesen Fällen eine Gerade. Einwandfreier wäre es für approximative Konzentrationsbestimmung, die zu untersuchende Lösung allmählich so weit zu verdünnen, bis die Fluoreszenz Null ist, oder ihr so viel Substanz von bestimmter Konzentration zuzusetzen, bis die Fluoreszenz das Maximum erreicht. Den ersteren Vorschlag haben O. Gerngross und H. Hübner[117]) in ihrem „Verdünnungsverfahren" für die quantitative Bestimmung von Quebracho und anderen nichtfluoreszierenden Gerbextrakten angewendet. (Siehe den Abschnitt „Gerberei".)

Quantitative Bestimmungen von Fluoreszenzen im filtrierten ultravioletten Licht sind besonders von ausländischen Forschern ausgeführt. R. Fabre[31]) bestimmt die Fluoreszenz-Intensität mittels eines Spektralphotometers. Wenn man die spektrale Intensität der Fluoreszenz für eine bestimmte Verbindung bei verschiedenen Verdünnungen untersucht, so erhält man eine Serie von Kurven. Es könnte scheinen, als ob man diese Kurven mit dem Gehalt der Lösungen an fluoreszierendem Stoff direkt in Beziehung setzen könnte. Nun ist aber, wie schon erwähnt, die Intensität der Fluoreszenz nicht proportional mit der Konzentration der Lösung. Es existiert vielmehr ein Konzentrations-Optimum, für das die Fluoreszenz ein Maximum in ihrer Wirkung hat. Zwei Lösungen mit verschiedenem Gehalt, die gleich weit nach der einen und anderen

Seite vom Maximum entfernt sind, werden also dieselbe Kurve ergeben. Wenn man für eine zu untersuchende Lösung die zugehörige Kurve festgelegt hat und man wiederholt die Bestimmung mit einer Lösung, die auf die Hälfte verdünnt wurde, so kann man leicht den Sinn der Lage des Maximums erkennen und daraus exakt die Konzentration der Lösung bestimmen. Die optimalen Verdünnungen werden gefunden für

Hydrastinin in schwefelsaurer Lösung	1 : 2500	= 5300 Å
Chinin in schwefelsaurer Lösung	1 : 500	= 5300 Å
Fluoreszein in ammoniakalischer Lösung	1 : 1250	= 5400 Å

Über die Einzelheiten des Verfahrens kann hier nicht berichtet, es muß dazu auf die Originalarbeit verwiesen werden. Die nötige Apparatur wird in den späteren gemeinsamen Arbeiten von Ed. Bayle, René Fabre und H. George[32–33]) genau beschrieben. Im Abschnitt V wird weiter über die Möglichkeit berichtet, die Ausscheidung des Chinins durch Harn, Speichel und Milch durch dieses Verfahren quantitativ zu verfolgen.

A. Policard[34]) wendet die Spektrophotometrie auf Untersuchungen mit dem Fluoreszenzmikroskop an. Mit einem Mikroskop ist eine Einrichtung verbunden, die wesentlich aus einer Quarzlampe mit Filter, einem Kollimator zur Konzentration ihres Lichtes, einem Polarisationsapparat mit graduierter Skala und einer Argentalampe zur Beleuchtung besteht. Der zwischen Argentalampe und dem Spalt des Spektroskops aufgestellte Polarisationsapparat ermöglicht eine der Intensität des Hauptspektrums entsprechende Abschwächung des Vergleichsspektrums in seiner Lichtintensität. Diese steht in geradem Verhältnis zum Quadrat des Kosinus des Winkels, mit dem die Nikols in die zur Egalisierung erforderliche Stellung zueinander gebracht werden. Sie läßt sich nach einer vom Verfasser mitgeteilten Formel berechnen. Um die Kurve der Fluoreszenzintensität konstruieren zu können, muß jeder Wert der einzelnen Spektralbereiche noch mit dem Koeffizienten der Sichtbarkeit multipliziert werden, der sich den Lichtwellen entsprechend ändert. Trägt man die so gewonnenen Werte der Lichtintensität auf die Koordinate, die Werte der Wellenlängen auf die Abszisse, so erhält man Kurven, die die Farbe des Fluoreszenzlichtes ausdrücken. Wie man aus zahlreichen, später zu erwähnenden Arbeiten ersehen wird, bilden die quantitativen Messungen der Fluoreszenz einen wichtigen Fortschritt dieser neuen Methode.

Für viele Untersuchungen von Lumineszenz-Erscheinungen sind die besprochenen Methoden reichlich umständlich. Sie erfordern einen zu großen Aufwand an Zeit und teurer Apparatur, der nicht

immer dem Zweck mancher Arbeiten entspricht. Nach diesem Zweck, der erzielt werden soll, wird es sich richten, ob man nicht einfachere Methoden zur Charakterisierung der beobachteten Fluoreszenz wird heranziehen können.

So benutzte P. Wels[224]), der den Einfluß kurzwelliger Strahlen auf die Fluoreszenz von Eiweißkörpern und ihren Spaltprodukten studierte, das Kleinmannsche Nephelometer. Das war möglich, da hier nicht die Konzentration, sondern nur die Intensitäts-Zunahme oder Abnahme der Fluoreszenz gemessen werden sollte. Auch H. Wüstenfeld und H. Kreipe[266]) verwendeten den Nephelometer, um verschiedene Essigproben zu vergleichen.

Bei ihren Untersuchungen von Olivenölen benutzten R. Stratta und A. Mangini[258]) einen Kolorimeter nach Dubosq, den sie für ihre Zwecke umgestalteten. B. Squires und J. H. Jeffrée[275]) beschreiben ein einfaches Ultraviolett-Fluorometer. Beide Apparaturen brauchen nicht näher erläutert zu werden, weil in Deutschland das Zeisssche Stufenphotometer einen vollwertigen Ersatz dafür bietet. Über die Anwendung des Stufenphotometers für quantitative Messungen von Lumineszenz-Erscheinungen liegen vorläufig zwei Mitteilungen vor. H. P. Kaufmann[273]) und W. Sproesser[274]) haben den Apparat zu fettanalytischen Zwecken benutzt. Letzterer beschreibt kurz die Ausführung der Methode bei der Untersuchung von Fetten und kommt zu dem Schluß, daß das Pulfrichsche Stufenphotometer durchaus geeignet ist, in der Praxis ein Instrument für die quantitative Erfassung der Fluoreszenz abzugeben. Es erscheint dort besonders geeignet, wo die Farbe der Erscheinung keine Rolle spielt, wenn es sich z. B. darum handelt, die Verunreinigung eines nicht fluoreszierenden Stoffes mit stets demselben, aber in wechselnden Mengen vorhandenem Stoff quantitativ zu erfassen. Weniger geeignet scheint es zur Erfassung des Fluoreszenzspektrums, da die Zusammenfassung des Spektrums in ganze Gebiete nichts über die Verteilung der Linien und Banden in diesem Gebiet aussagt. Durch eigene Untersuchungen hoffen wir bald Klarheit zu bekommen, wieweit sich das Stufenphotometer in der Lumineszenz-Analyse mit Vorteil verwenden läßt.

G. Orbán und J. Stitz[267]) wählten bei ihren Honig-Untersuchungen willkürlich als Einheit die Lumineszenz des am schwächsten leuchtenden Honigs und teilten die Lumineszenz in fünf Stufen ein, wo den Skalenteil 5 diejenigen Honige bekamen, die am stärksten lumineszierten. Da die Lumineszenz durch die absorbierten ultravioletten Strahlen entsteht, wurde die Lumineszenz und die Absorption im Ultraviolett verglichen. Die folgende

Übersicht zeigt die Einteilung der Skalenteile der ultravioletten Absorption bei 1,7 mm Schichtdicke des Honigs:

	Skalenteil
Hg-Linie 3132—3126 und das kürzere Spektrum wird total absorbiert	5
Hg-Linie 3332—3126 geht durch, die kürzeren werden total absorbiert	4
Hg-Linie 2967 geht durch, die kürzeren werden total absorbiert	3
Hg-Linie 2536 geht durch, die kürzeren werden total absorbiert	2
Hg-Linien kürzer als 2536 gehen durch	1

Ferner wurde die Lumineszenz mit der Absorption der Honige im sichtbaren Licht verglichen. Je mehr ein Honig das sichtbare Licht absorbiert, desto dunkler ist er. Die Farbenskala ist in 14 Stufen eingeteilt, von denen Stufe 1 hellgelb und Stufe 14 dunkelbraun ist.

Bei ihren spektrographischen Untersuchungen von Porphyrinen haben A. A. Hymans van den Bergh und A. J. Hyman[209]) zwischen fluoreszierende Lösung und Spektroskop einen mit einer geeigneten grünen Flüssigkeit gefüllten Keil gestellt. Die Dicke des Keiles, die nötig ist, um den Emissionsstreifen gerade zum Verschwinden zu bringen, ist ein Maß für die Intensität des Streifens und somit für die Konzentration der Lösung.

Von allen einfachen Methoden scheint aber die Messung ultravioletter Lichtabsorption mit Hilfe fluoreszierender Stoffe, wie sie J. Eisenbrand[37]) vorschlägt, die praktischste zu sein. Bekanntlich ist die Lichtabsorption abhängig von der Konzentration der absorbierenden Stoffe und von der Dicke der durchstrahlten Schicht. Eisenbrand bringt in die zu untersuchende Lösung ein unten zugeschmolzenes Glasrohr, das er mit einer im ultravioletten Licht fluoreszierenden Lösung füllt. Dieses im ultravioletten Licht infolge seines Inhaltes hell aufstrahlende Rohr macht den Eindruck eines fluoreszierenden Stabes. Läßt man nun seitlich ultraviolettes Licht auf das die Lösung enthaltene Gefäß in ganzer Breite fallen, so strahlt der darin befindliche Fluoreszenzstab, falls die zu untersuchende Lösung kein ultraviolettes Licht wegnimmt, in ganzer Helle auf. Absorbiert dagegen die Lösung merklich ultraviolettes Licht, so ist der in die Lösung tauchende Teil des Stabes zunächst dunkler als der außerhalb der Lösung, den Trennungsstrich bildet die Flüssigkeitsoberfläche. Bei großer Lichtabsorption wird dann der untere Stabteil unsichtbar. Man erreicht auf diese Weise die Möglichkeit, aneinandergrenzende Vergleichsfelder zu beobachten und kommt also so zu einer Kolorimetrie im Ultraviolett. Die Beschreibung der Bestimmungsmethode von Nitrit und des Alkaloides Colchicin erläutern die Verwendungsmöglichkeit fluoreszierender Stäbe.

III. Anorganische Verbindungen

Schon H. Lehmann[8]) hat beobachtet, daß chemisch reine anorganische Substanzen nur äußerst schwache Lumineszenz zeigen, während Handelspräparate zweiter Qualität sehr stark leuchten. Ätznatron, Pottasche, Borsäure, Sublimat geben u. a. Leuchterscheinungen. Diese stärkere Lumineszenz erstreckt sich meist nur auf einzelne Kristalle oder Kristallagglomerate. Solche Leuchterscheinungen von kleinen Verunreinigungen sind makroskopisch häufig nicht zu bemerken, deshalb wird man zum Lumineszenz-Mikroskop wieder zurückkehren müssen, von dem die Arbeiten von Lehmann und einiger anderer Forscher auch ausgegangen sind.

O. Wolf[38]) ging diesen Beobachtungen nach und fand, daß die intensiv feuerrot leuchtenden Körner in schlechter Pottasche aus Kaliumsulfid bestanden. Kristallisierte Pottasche leuchtet nicht. Das Leuchten von Sublimat ist auf Verunreinigung von Kalomel zurückzuführen. Die Bildung von Kalomel läßt sich dadurch zeigen, daß man Quecksilber mit Sublimatpulver zusammenbringt. Bei der Berührung beider bildet sich Kalomel. Verschiebt man das Quecksilberkügelchen, so kann man seine Bahn an dem zurückbleibenden Kalomel als leuchtenden Weg erkennen.

Fluoreszenz-Erscheinungen in der mikrochemischen Analyse wurden weiter von W. Lenz[39]) beobachtet. Von anorganischen Stoffen zeigten 31 Lichterscheinungen. Sechs kräftig gefärbte Verbindungen sandten bei starker Bestrahlung Licht ihrer Eigenfärbung aus, und zwar Ammoniumplatinchlorid, Kaliumplatinchlorid, Kobaltomerkurisulfozyanid, Merkurijodid, Nickeldicyandiamidin und Silberjodid. Das Leuchten tritt in dicken Schichten nicht auf, aber deutlich an allen sehr dünnen Stellen. Lenz sagt dazu, daß bei solchen farbigen Verbindungen die Fluoreszenz nicht immer festzustellen ist, da die Färbung das erregte Licht verdecken kann. Man könnte daran denken, hier farbige Gläser zu verwenden, ähnlich wie die Farbe von Edelsteinen heute im Apparat von Michel[19]), Wien, in verschiedenem Spektralbereich verglichen wird, oder die von der Hanauer Quarzlampen-Gesellschaft in den Handel gebrachte Farbfilter (Abb. 8).

Es leuchten ferner Arsentrioxyd mit kräftigem, bläulich-weißem Lichte; Arsentrijodid, wohl unter dem Einfluß des Jods, hellgelblich-weißlich. Bleichlorid zeigt schwaches, weißliches

Schimmern. Andere Bleiverbindungen leuchten nach Lenz nicht, so daß er die Erscheinung dem Einfluß des Anions zuschreibt (siehe dazu aber die Resultate von Robl). Kalziumammoniumarsenat und Magnesiumammoniumarsenat schimmern weißlich, Manganoxalat schwach weißlich, Quecksilber-1-chlorid in einzelnen Kristallen an den Kanten hellviolett-rot, in dichteren Massen eigentümlich ziegelrot, als Sublimat violett. Natriumazid zeigt einen ganz schwachen Schimmer, Natriumpyroantimoniat leuchtet seines Anions wegen bläulich-weiß, Natriumuranylacetat lebhaft gelbgrünlich. Silberazid leuchtet gelblich-weiß, Silberbromid schwach violett, Silberchlorid in Kristallen weiß mit bläulichem Schein, frisch gefällt schön violett.

Strontiumchromat leuchtet schwach weißlich, Strontiumjodat schwach bläulich-weiß. Thalliumbromid schimmert deutlich gelblichweiß, Thalliumchlorid weißlich, Thalliumjodid deutlich gelb. Zinnrubidiumchlorid zeigt deutliches bläulich-weißes Leuchten. Lenz meint zusammenfassend, daß die durch filtriertes ultraviolettes Licht ausgelöste Fluoreszenz für eine beschränkte Reihe von mikrochemischen Kristallen kennzeichnend ist. Die wesentlichsten Dienste kann ihre Feststellung leisten bei der Erkennung von Arsenverbindungen, insbesondere Arsentrioxyd, von Natriumuranylacetat, von Natriumpyroantimoniat, von Quecksilber-1-halogeniden und Silberhalogeniden. Das Verfahren der Prüfung auf Lumineszenz ist einfach und in kürzester Zeit ausführbar, wenn die — vorläufig noch teure — Einrichtung zur Verfügung steht. Eine sehr billige Einrichtung wird im Abschnitt „Mikroskopische Untersuchungen“ mitgeteilt.

Die umfangreichste Untersuchung über die Lumineszenz von anorganischen Stoffen ist von R. Robl[40]) ausgeführt, dem die soeben erwähnte Arbeit von Lenz scheinbar unbekannt geblieben ist, was zu bedauern ist, weil sich gewisse Befunde beider Arbeiten widersprechen, die vielleicht darauf beruhen, daß Lenz mikroskopisch und Robl nur makroskopisch unter der Analysen-Quarzlampe beobachtet hat. Robl führt zuerst eine Anzahl von Stoffen auf, die unter der Lampe „indifferent“ bleiben und unter denen er auch die Silberhalogenide aufführt. Arsentrioxyd wird leider nicht erwähnt. Außer bei Uranylverbindungen und verschiedenen Platin- und Kupfer-Doppelzyaniden, deren Fluoreszenz schon seit langem bekannt ist, wurde bei folgenden Substanzen eine deutliche Fluoreszenz beobachtet: Bleichlorid, Bleibromid und Bleisulfat hellsandfarben, Kupfer-1-jodid violett, Quecksilber-1-chlorid und Quecksilber-1-bromid intensiv gelbrot. Bei höheren Temperaturen verlieren alle genannten Substanzen die Fluoreszenzfähigkeit, um

sie nach dem Abkühlen wieder zu erlangen. Thalliumkarbonat leuchtete grünlich-gelb, Zinkoxyd deutlich hell kanariengelb, sehr ähnlich der Gelbfärbung, die das Oxyd bei starker Erhitzung zeigt. Kalzium-, Strontium- und Bariumsalze der Pyrovanadinsäure zeigen eine sehr deutliche Fluoreszenz, die dem Anion der Salze zuzukommen scheint und durch die genannten Metalle derart beeinflußt wird, daß das Kalziumsalz schwach rotbraun, das Strontiumsalz deutlich zitronengelb und das Bariumsalz hellgelb erscheint. Schwefelbarium fluoreszierte intensiv rötlich. Wurde das Präparat mit der Gebläselampe geglüht, so zeigte es nach dem Abkühlen einen gelblichen Leuchteffekt und starkes Nachleuchten.

Auch Robl stellt fest, daß das Studium der Lumineszenz-Erscheinungen ein bequemes und wichtiges Hilfsmittel ist, um die Reinheit chemischer Stoffe schnell festzustellen. Er führt als Beispiel ein technisches Kaliumhydroxyd an, das mit einem fluoreszierenden organischen Stoff verunreinigt war, ferner käufliches Ferrozyankalium, in dem grünlich-gelb leuchtendes, also verunreinigtes Kaliumsulfat vorhanden war. Das Leuchten bei Präparaten von käuflichem Kaliumhydroxyd, Kaliumkarbonat, Lithiumhydroxyd, Borsäure, Arsentrioxyd, Arsensäure, Pyroarsensäure und Phosphorpentoxyd und Aluminiumoxyd soll durch das Vorhandensein geringer Mengen von Verunreinigung in der betreffenden Substanz bedingt sein. Eine Untersuchung im Lumineszenz-Mikroskop wird darüber Auskunft geben können.

Mit einer neuen lumineszenz-analytischen Anordnung, die sich besonders für lichtschwache Präparate eignet, haben E. Tiede und Fr. Goldschmidt[41]) Berylliumsulfid untersucht.

Besonders leicht ist der Nachweis von Uran. Edward L. Nichols und Mabel K. Slattery[42]) haben gefunden, daß feste Lösungen von Spuren von Uransalzen mit Natriummetaphosphat, Kaliummetaphosphat, Borax, Natriumfluorid oder Calciumfluorid lebhafte Lumineszenzerscheinungen zeigen, die für jede Lösung bei bestimmtem Verhältnis von Uran-Salz zu den Lösungsmitteln eine maximale Helligkeit zeigen. Jacob Papish und L. E. Hoag[43]) arbeiteten daraufhin ein Verfahren zum Nachweis des Urans aus. Beim Zusammenschmelzen von Natriumfluorid mit uranhaltigem Material tritt eine zitronengelbe Fluoreszenz auf. Die Reaktion ist aber nicht eindeutig, weil Niob eine ähnliche Erscheinung hervorruft. Bei Verwendung von Kaliumfluorid als Lösungsmittel ist die Fluoreszenz bei Aktivierung mit Uran schwächer, der Nachweis wird aber eindeutig, da in diesem Fall Niob nicht aktivierend wirkt. Die Methode gewinnt an Bedeutung durch die Unmöglichkeit, Uran mit Hilfe seines Emissionsspektrums nachzuweisen.

Bei Uranvergiftungen gelingt es, im tierischen Organismus noch sehr kleine Mengen aufzufinden. Nach H. Eitel[44]) werden die Organe verascht und in der Asche vorhandene Uranverbindungen in Uranylverbindungen übergeführt, entweder durch Abrauchen mit Salpetersäure oder Schmelzen mit Borax. Diese Uranyl-Verbindung kann durch ihre charakteristische gelbgrüne Fluoreszenz im filtrierten ultravioletten Licht nachgewiesen werden. Es konnte dabei festgestellt werden, daß bei einer tödlichen Uranvergiftung das Uran lediglich in der Nierenrinde abgelagert ist, während das Nierenmark und die anderen Organe des Tieres uranfrei sind.

Ein weiterer mikrochemischer Nachweis eines Stoffes in Mischung mit festen Stoffen ist der Wismutnachweis nach J. Donau[45]): Wismuthaltige Calciumsalze zeigen bei Berührung mit einer Wasserstoff-Flamme, knapp bevor sie zum Glühen kommen, ein Aufleuchten in charakteristischer, cyanblauer Farbe. Auch diese Lumineszenz-Reaktion ist nach unseren Untersuchungen mit Hilfe der Analysenlampe viel deutlicher zu erkennen.

IV. Mineralien, Perlen und Edelsteine

Von George F. Kunz und Ch. Baskerville[46]) war an einer großen Anzahl von Mineralien festgestellt worden, daß das Verhalten gegen Radium-, Röntgen- und ultraviolette Strahlen so charakteristisch ist, daß es zur Identifizierung verwendet werden kann. Es war daher vorauszusehen, daß auch das filtrierte ultraviolette Licht hier gute Dienste leisten könnte. Mineralien können, ebenso wie andere anorganische Stoffe, eine eigene Fluoreszenz zeigen wie der Uranglimmer, der intensiv grün leuchtet, oder sie können gewisse, noch unbekannte Stoffe in sehr kleiner Menge enthalten, wie Kalkspat und Aragonit, die schön rosenrot fluoreszieren.

Lehmann[47]) hat in Gemeinschaft mit E. Engelhardt[48]) eine Anzahl von Mineralien in Form von Pulvern oder als Dünnschliffe mit dem Lumineszenz-Mikroskop untersucht. Es seien folgende besonders hervorgehoben: Steinsalz in dünnen Spaltblättchen zeigt sehr schön die kleinen Petroleumeinschlüsse in „negativen“ Kristallen (würfelförmigen Hohlräumen), infolge der sehr starken gelb-opaken Fluoreszenz sehr deutlich sichtbar. Leukophan, ein Beryllium-Silikat, fluoresziert rosa bis violett. Aragonit (Girgenti) fluoresziert rosarot und „phosphoresziert“ grün. Am Dünnschliff lassen sich die der verschiedenen Lumineszenz entsprechenden Substanzen, also getrennte, rot und grün fluoreszierende Partien erkennen; die letzteren leuchten bei der Unterbrechung der Erregung kurze Zeit nach. Aragonit-Erbse

zeigte physikalisch dasselbe Verhalten. Die den verschiedenen Leuchtvorgängen entsprechenden Partien waren aber hier sehr schön in konzentrisch-schaliger Struktur angeordnet, die Lumineszenzfarbe der einzelnen Schalen war abwechselnd rot und grünlich. Schließlich fluoresziert Sodalith stark orangerot; neben den roten treten auch intensiv grün und violett leuchtende Kristalle auf. Speziell über die Fluoreszenz der Sodalith- und Willemit-Gruppe haben später Th. Liebisch[49]), L. J. Spencer[57]) und Ch. Parlache[59]) berichtet.

Nach eigenen Untersuchungen unter der Analysen-Quarzlampe ließe sich diese Zusammenstellung wesentlich erweitern. So leuchtet Nephelin in Basalt stark rotbraun, Flußspat schön dunkelblau, Uranglimmer (Chalkolith) intensiv grün. Die rote Fluoreszenzfarbe des Kalkspates (gelbrot) und des Aragonits (rosenrot) unterscheidet sich deutlich. Es ist aber wichtig darauf hinzuweisen, wie es auch L. J. Spencer[58]) in seinem populär geschriebenen Bericht über Fluoreszenz von Mineralien im ultravioletten Licht tut, daß solche Fluoreszenzen zwar bei manchen Proben beobachtet werden, bei anderen Proben desselben Minerals dagegen nicht. Das beste Beispiel dafür ist der Diamant. Von 23 kleinen Diamantkristallen aus Britisch-Guayana fluoreszierte ein gelbgrüner Oktaeder in derselben Farbe, drei farblose Kristalle zeigten ein schönes Blau und der Rest war indifferent.

Für die Paläontologie ist es wertvoll, daß auch Fossilien manchmal fluoreszieren, weil die mineralische Substanz häufig noch kleine Mengen organischer Stoffe enthält. Es läßt sich die Anatomie des Körpers im filtrierten ultravioletten Licht daher viel schärfer erkennen als im Tageslicht. Über diese Erscheinung hat zuerst E. Wagner[60]) berichtet, die photographische Wiedergabe haben A. Miethe und A. Born[50]) und Drevermann[51]) bekannt gemacht (siehe Abschnitt XI).

Es lag natürlich nahe, die neue Methode auf die Untersuchung von Edelsteinen und Perlen anzuwenden. In einigen Veröffentlichungen ist zu lesen, daß man echte Diamanten von unechten und daß man gezüchtete japanische Perlen von natürlichen Perlen im gefilterten ultravioletten Licht unterscheiden könnte. Das ist nicht der Fall, immerhin werden aber solche Lumineszenz-Erscheinungen zur Beurteilung herangezogen.

So haben H. Michel[52]) und neuerdings J. A. A. Leroux und E. Raub[53]) über das Verhalten von echten und gezüchteten Perlen gegenüber ultraviolettem Licht berichtet. Läßt man das filtrierte ultraviolette Licht durch eine Perle auf eine photographische Platte fallen, so werden bei Zuchtperlen die Strahlen gleichmäßig durch-

gelassen, bei echten Perlen zeigen sich weitgehende Unterschiede in der Durchlässigkeit. Es soll diese Methode ebenso sicher arbeiten wie die bisher als maßgebend angesehene Röntgenschattenmethode. Edelsteine hat schon 1912 A. v. Loehr[54]) mit dem Lumineszenz-Mikroskop untersucht.

G. Riedl[55]) kommt in seiner Arbeit „Über die Unterscheidung einiger Edelsteine von ihren Surrogaten durch Fluoreszenz“ zu dem Urteil, daß das ultraviolette Licht für die Lumineszenz-Erscheinungen nicht so günstig ist wie das der Röntgen- und Kathodenröhre. Eine Zusammenstellung über das bisher bei der Untersuchung von Edelsteinen Erreichte findet sich bei Dr. Hermann Michel[56]): „Die künstlichen Edelsteine“. Hier wird zuerst eine tabellarische Übersicht über die Lumineszenz-Erscheinungen in Kathoden- und Röntgenstrahlen gegeben. Von den mit filtriertem ultravioletten Licht erzielten Ergebnissen seien folgende angeführt:

„Rote Steine: Birma-Rubine und synthetische Rubine werden sehr stark erregt und sind zweckmäßig durch rote Filter zu betrachten. Siam-Rubine werden viel schwächer erregt, so daß eine Unterscheidung der Vorkommen dadurch möglich ist (worauf der Pariser Juwelier Chaumet 1902 aufmerksam machte, Compt. Rend. 134, 1139). Blaßpurpurfarbener Ceylon-Rubin gibt mit rotem Filter starke Lumineszenz (wie Birma-Rubin), mit gelbem Filter schwach rötliches Licht, mit blauem Filter schwach weinrotes. Kunzit leuchtet gelbrot. Spinelle zeigen verschiedene Grade von Lumineszenz, die hell weinroten leuchten fast so stark wie Birma-Rubine, die ziegelroten mittelstark und die gelbroten wie die Siam-Rubine. Roter Zirkon leuchtet nicht, roter Beryll fast unmerklich, Granaten gar nicht, ebenso Turmalin nicht.

Blaue Steine. Die Saphire geben untereinander nur geringe Unterschiede; dunkle Steine unterscheiden sich fast nicht, da sie nur ganz schwach reagieren, die helleren zeigen Neigung, in dem Sinne zu reagieren, wie es die folgende Zusammenstellung zeigt. Ceylon- und Montana-Saphire geben die besten Erscheinungen, während indische Saphire, australische Saphire und synthetische Saphire nur schwach reagieren. Es lumineszieren:

	Mit rotem Filter	Mit blauem Filter
Indischer Saphir	nicht	mittelstark
Ceylon-Saphir, rein blau	schwächer	stärker
„ „ rötlicher Stich	stärker	schwächer
Montana-Saphir	teilweise mittelstark	alle mittelstark
Australischer Saphir, blau	nicht	wenig
„ „ gelbgrünlich	deutlich	deutlich
Synthetischer Saphir	schwach, rotviolett	mittelstark, rotviolett

Blauer künstlicher Spinell leuchtet stark rot, Aquamarin (mit blauer Folie) merklich, hellblauer Topas bleibt dunkel, Zyanit reagiert schwach, violette Amethyste (besonders die mit gelben und braunen Flecken durchsetzten Steine, ‚Brennsteine‘) erscheinen zart grünlich bis gelb, hellblauer künstlicher Spinell lichtrot.

Grüne Steine. Smaragde geben ein deutliches Lumineszenzlicht, das sie mit Sicherheit von anderen grünen Steinen unterscheiden läßt. Gelbgrüner Korund, grüner Zirkon, grüner Turmalin, Granat, Chrysoberyll, Olivin werden ebenso wie die als Imitationen des Smaragdes in den Handel gebrachten Produkte (Gläser, Dubletten) nicht angeregt, dagegen gibt Flußspat ein blaues Lumineszenzlicht. Alexandrit zeigt ganz schwache dunkelrote Lumineszenz, alexandritartiger künstlicher Korund erscheint lebhaft rosarot, alexandritartiger künstlicher Spinell lebhaft rot, künstlicher Korund dunkelrot. Mit farbigen Filtern lassen sich die Erscheinungen wesentlich deutlicher machen, und es zeigen sich auch Unterschiede im Verhalten der Steine von verschiedenen Fundorten, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht. Die mit verschiedenen Metallverbindungen gefärbten Perlen, wie sie bei der Lötrohranalyse hergestellt werden, reagieren nicht, mit Ausnahme der Uranperlen. Es lumineszieren:

	Mit rotem Filter	Mit blauem Filter	Mit grünem Filter
Kolumbischer Smaragd	stark	sehr schwach	stark
Sibirischer Smaragd	stark	sehr schwach	mittelstark
Brasilianischer Smaragd	schwach	—	—
Smaragd von Bom Jesus	sehr stark	—	—
Smaragd von Snarum	schwach	—	—
Smaragd von Ägypten	schwach	—	—
Glas	nicht	nicht	nicht
Teclasmaragd	nicht	nicht	nicht
Aquamarin	schwach	stark	stark
Phosphorsalz und Boraxperlen mit Uran gefärbt	lebhaft grün	—	—
ebenso, mit Chrom gefärbt	nicht	—	—
ebenso, mit Eisen gefärbt	nicht	—	—
ebenso, mit Molybdän gefärbt	nicht	—	—
ebenso, mit Vanadin gefärbt	nicht	—	—

Gelbe Steine. Gelber natürlicher Saphir zeichnet sich vor allen anderen Steinen durch ein lebhaftes orangegelbes Licht mit rötlichem Stich aus, während der gleichfalls orangegelb, aber mehr

reingelb leuchtende Topas ein viel schwächeres Licht zeigt. Völlig dunkel bleiben Chrysoberyll, gelber Beryll, Zirkon, Granat, Zitrin und die meisten künstlichen gelben Saphire. Die folgende Tabelle zeigt einige gelbe Steine neben farblosen Steinen.

Farblose (weiße) Steine. Diamanten reagieren verschieden, je nach Färbung und Fundort. Nicht angeregt werden außer manchen Diamanten farbloser Topas, farbloser Beryll, Quarz und Zirkon. Dagegen leuchten die weißen Saphire deutlich, und zwar natürliche in orangegelbem Lichte, künstliche in rötlichem Lichte, das auf geringe Spuren von Chromoxyd zurückzuführen sein wird."

	Ohne Filter
Natürlicher farbloser Saphir . .	stark orangegelb
Künstlicher farbloser Saphir . .	blaßrötlich
Natürlicher zitronengelber Saphir	stark lichtorange
Farbloser Topas	nicht
Gelber Topas	orangegelb, viel schwächer als Saphir
Gelblicher Zirkon	nicht
Zitrin	nicht

Michel sagt, „daß die praktische Verwendbarkeit wohl hinreichend bewiesen ist, wenn auch vor einer schematischen Anwendung gewarnt werden muß". Vorläufig sollte der Nichtfachmann sich hüten, aus den Lumineszenz-Erscheinungen im filtrierten ultravioletten Lichte Schlüsse auf die Echtheit von Edelsteinen zu ziehen. In der Hand des Fachmannes ist die Untersuchung mit Kathodenstrahlen und Röntgenstrahlen vorläufig wichtiger als die mit ultraviolettem Licht.

V. Organische Verbindungen

R. Robl[40]) hat eine Untersuchung organischer Verbindungen im Lichte der Analysen-Quarzlampe angekündigt, um aus den Fluoreszenz-Erscheinungen Schlüsse auf die Konstitution zu ziehen. Wenn eine Veröffentlichung darüber bis jetzt nicht erschienen ist, so wird dies daran liegen, daß das Gebiet fast unübersehbar groß ist. Mit der Feststellung der Leuchtfarbe allein unter der Analysen-Quarzlampe wird man nicht auskommen, dazu gibt es viel zu viel organische Verbindungen, die ein gleiches Leuchten zeigen.

Dazu kommen andere Schwierigkeiten. Im Abschnitt „Methodik" war schon beschrieben, daß ein in fester Form nicht

fluoreszierender Stoff vielleicht gelöst besonders schön leuchtet, daß das Lösungsmittel und die Reaktion des Mediums sehr viel mitsprechen. Um in das Lumineszenzvermögen der Tausende von organischen Verbindungen eindringen zu können, wird man sich zuerst auf kleine Teilgebiete bescheiden beschränken müssen und dort messend vorgehen, wie es besonders von französischer Seite schon mit gutem Erfolge begonnen wurde. Wir haben alle organischen Präparate unserer Institutssammlung unter der Lampe untersucht; aus den eben geschilderten Gründen soll von einer Beschreibung dieser rein qualitativen Untersuchungen abgesehen werden. Aus der Beschreibung der Anwendbarkeit des filtrierten ultravioletten Lichtes in einzelnen Spezialgebieten wird man den großen Nutzen der neuen Methode auch für den organischen Chemiker erkennen.

Ed. Bayle und René Fabre[77]) haben sich die Aufgabe gestellt, die durch filtrierte ultraviolette Strahlen erregte Lumineszenz gewisser organischer Verbindungen zu ihrem Nachweis in Gemischen zu benutzen. So kann man Novokain von den nicht beeinflußten Verbindungen Kokain und Stovain, Natriumsalizylat von Talkum, Borax u. a. unterscheiden. Um methodisch vorzugehen, haben die Verfasser zuerst die Fluoreszenz der Salizylsäure und ihrer Derivate untersucht unter Angabe der Fluoreszenzfarbe, der vorherrschenden Wellenlänge, soweit sie bestimmt werden konnte, und der Intensität im Vergleich zu der des Natriumsalizylats, die gleich 20 gesetzt wurde. Es wurden folgende Resultate erhalten:

	Farbe	Vorherrschende Wellenlänge in Ångström-Einheiten	Intensität
Benzol	0	0	0
Phenol	0	0	0
Ortho-dioxybenzol: Pyrogallol .	dunkelviolett	—	1
Meta-dioxybenzol: Resorcin . .	0	0	0
Para-dioxybenzol: Hydrochinon	dunkelveilchenblau	—	0,5
Benzoesäure	schwach blau	—	3
Natriumbenzoat	weißlich	—	4
Lithiumbenzoat	hellviolett	—	3
Quecksilberbenzoat	violett	—	2
Benzonaphthol	grünlich	—	8
Ortho-Oxybenzoesäure: Salizylsäure	hellviolett	4640	8

	Farbe	Vorherrschende Wellenlänge in Ångström-Einheiten	Intensität
Meta-Oxybenzoesäure	hellviolett	4660	6
Para-Oxybenzoesäure	veilchenblau	4730	3
Natriumsalizylat	violett	4580	20
Kaliumsalizylat	violett	4540	14
Lithiumsalizylat	violett	4580	12
Magnesiumsalizylat	veilchenblau	4630	5
Quecksilbersalizylat	grünlich	—	5
Wismutsalizylat	0	0	0
Chininsalizylat	blaßviolett	—	2
Eserinsalizylat	veilchenblau	4670	4
Antipyrinsalizylat	veilchenblau	4680	11
Methylsalizylat	grünlich	—	4
Äthylsalizylat	grünlich	—	4
Amylsalizylat	veilchenblau	—	4
Benzylsalizylat	violett	—	4
Phenolsalizylat: Salol	grünlichblau	4780	10
Naphtholsalizylat: Betol	blau	4630	8
Salophen	grünlichblau	4780	10
Acetylsalizylsäure: Aspirin	0	0	0
Kumarin	veilchenblau	—	4
Saccharin	weißlich	—	3
Sulfanilsäure	gelblichgrau	—	1
Novocain	blauviolett	4670	18
Natriumsalz der meta-Oxybenzoesäure	dunkelviolett	—	2,5
Natriumsalz der para-Oxybenzoesäure	veilchenblau	—	3
Dioxybenzoesäure	grünlichblau	4780	11
Natriumsalz der Dioxybenzoesäure	violett	—	2
Kokainchlorhydrat	0	0	0
Stovain	0	0	0

Interessant ist, daß von allen Derivaten der Salizylsäure die Acetylsalizylsäure nicht leuchtet und von den Salzen das basische Wismutsalz indifferent bleibt. Wir können aus unseren Beobachtungen hinzufügen, daß auch das basische Kupfersalz dunkel bleibt. Von den substituierten Salizylsäuren fluoresziert die Dithiosalizylsäure blau und die Dijodosalizylsäure grün.

Die Arbeiten französischer Forscher, von denen noch weiter zu sprechen sein wird, haben den großen Vorzug, daß sie die Intensität der Fluoreszenz vergleichend verfolgen. F. Kirchhof[147]) vergleicht rein subjektiv die Stärke der Fluoreszenz. Nach ihm zeigen zyklische Kohlenwasserstoffe fast ausnahmsweise starke Lumineszenz, ebenso wie die meisten phenolartigen Verbindungen sowie aromatische Säuren, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Benzol und Homologe	keine sichtbare Fluoreszenz
Naphthalin	blauviolette Fluoreszenz
Phenanthren	stark blaugrüne Fluoreszenz
Reten	stark violette Fluoreszenz
Fluoren	sehr stark violette Fluoreszenz
Phenol	schwach violette Fluoreszenz
Hydrochinon	stark dunkelviolette Fluoreszenz
β-Naphthol	stark dunkelviolette Fluoreszenz
Benzoesäure	hellviolette Fluoreszenz
Gallussäure	grünlich-blaue Fluoreszenz
Salizylsäure	stark bläulich-weiße Fluoreszenz
Harzöl	stark bläulich-weiße Fluoreszenz
Kolophonium	stark bläulich-weiße Fluoreszenz
Kampfer	schwach bräunlich-violette Fluoreszenz
Terpinhydrol	schwach bräunlich-weiße Fluoreszenz

Mit der Häufung der Ringsysteme oder der in ihnen befindlichen chinoiden Bindungen steigt die Intensität des Fluoreszenzlichtes stark an. Dagegen schwächen gewisse Gruppen, besonders die Nitrogruppe, den fluorophoren Charakter stärker, was sich auch bei den ätherischen Ölen wiederfindet.

Sehr interessant ist, daß der Eintritt von Zink nicht oder schwach fluoreszierende Substanzen zu stark fluoreszierenden macht. So fluoresziert Chinosol (oxychinolinsulfosaures Kali) fast gar nicht, während die entsprechende Zinkverbindung, die im sichtbaren Licht fast die gleiche Farbe wie das Kalisalz besitzt, mit stark gelber Fluoreszenz von der gleichen Intensität wie Urannitrat oder -acetat leuchtet, die zu den stärksten Fluorophoren gehören. Auch bei einer Reihe anderer organischer Verbindungen, wie z. B. beim Zinksalizylat, ist eine ähnliche Wirkung des Zinkatoms zu konstatieren.

Sehr starke Fluoreszenz zeigen Paraffinkohlenwasserstoffe und Mineralöle, z. B. Petroleum und Maschinenöl stark blauviolett, gelbe Vaseline, besonders wenn sie auf Filtrierpapier ausgestrichen wird, stark hellblau. Bei weißer Vaseline und flüssigem Paraffin ist nach eigenen Untersuchungen die blaue Fluoreszenz stark abgeschwächt. Zeresin leuchtet stark weiß. Es wäre interessant, zu prüfen, auf welcher Beimengung die blaue Färbung der Fluoreszenz bei diesen technisch so viel verwendeten Kohlenwasserstoffen beruht. Die Beobachtung auf

Filtrierpapier scheint die Unterschiede schärfer zum Ausdruck zu bringen, als sie bei der Bestrahlung der Substanzen an sich erkennbar sind. Jedenfalls ist die starke Fluoreszenz dieser Körperklasse analytisch wichtig, weil Mischungen von Mineralölen mit fetten Ölen und festen Fetten auf diese Weise leicht zu erkennen sind, wie im Abschnitt über Lebensmittelchemie näher erläutert wird.

Aus dem Gesagten geht schon hervor, daß Fette weniger fluoreszieren [Fr. Croner[61]) und J. Becker[62])]. Die Untersuchung der Fette und Öle auf ihre Fluoreszenzfarbe gestaltet sich deshalb so schwierig, weil die Art der Gewinnung, das Alter und die Methode der Reinigung die Fluoreszenzerscheinungen stark beeinflussen, wie im Abschnitt „Lebensmittelchemie" auseinandergesetzt wird.

Über die Möglichkeit der Anwendung der Analysen-Quarzlampe auf dem Gebiete der ätherischen Öle und synthetischen Riechstoffe hat Arno Müller[63]) berichtet. Aus der von ihm veröffentlichten, hier wiedergegebenen Tabelle fällt bei den verschiedenen Gruppen auf, daß gleiche Fluoreszenzfarbe (violett bis grün) die Alkohole, Säuren, Ester, Äther sowie auch das Lakton Kumarin und die Stickstoffverbindung Indol haben.

	Fluoreszenz
Karbonsäuren	
Essigsäure	hellbraun, milchig
Benzoesäure	violett nach dunkelblau
Phenylessigsäure	rötlich-violett, dunkler als Zimtsäure
Zimtsäure	rötlich-violett
Phthalsäureanhydrid	ganz hellviolett
Alkohole	
Zitronellol	braungrün, ganz schwach
Alkohol, absolut	schmutzig gelb
Rhodinol (Allondon)	schwach violett, mehr gelblich
Benzylalkohol	schwach grau
Phenyläthylalkohol	ganz schwach violett
Terpinhydrat	gelbbraun
Ester	
Phthalsäurediäthylester	blaß, milchig, blaustichig
Benzylacetat	hellviolett
Benzylbenzoat	grau
Terpinylacetat	grünlich braun
Anthranilsäuremethylester	hellblaugrün, milchig
Methylcinnamat	hellviolett
Linalylacetat, rein	gelb, grünlich
Äther	
Isohomoveratrol (rötlich)	ocker, milchig
Nerolin	violett
Diphenyläther	violett

Aldehyde	
Benzaldehyd	klarbraun, mit grünlichem Stich
Anisaldehyd	braun, klar
Heliotropin	hellgelbbraun
Bourbonal	braun, mehr olivengrün
Zimtaldehyd	braun, klar
Hydrozimtaldehyd	olivengrün, ganz schwach
Vanillin	hellbraun
Ketone	
Acetophenon	braun, ganz schwach
Methylazetophenon	graubraun, klar
α-Ionon	dunkel, schmutziggrün, ganz schwach
β-Ionon (Allondon)	braun, klar, grünlich
Phenole	
Eugenol	dunkelkastanienbraun, milchig
Laktone	
Isokaprolakton	graugelb
Kumarin	schön hellviolett
N-Verbindungen	
Indol (rötlich)	violettblau
Moschus-Xylol	gelbbraun
Moschus-Keton	gelbbraun
Moschus-Ambrette	gelbbraun

Seltener ist gelb und braun vertreten. Dagegen zeigen die Aldehyde, Ketone, das Phenol Eugenol und die Nitro-Moschuskörper fast durchweg eine gelbe bis hellbraune Fluoreszenz. Besonders interessant ist bei den drei Moschusarten die stark nach braun orientierende Nitrogruppe, wobei die doch immerhin beträchtlichen konstitutiven Unterschiede dieser drei Nitroverbindungen noch nicht einmal auf die Intensität der Fluoreszenzfarbe von Einfluß sind. Direkt im Gegensatz dazu ist die deutlich verschiedene Fluoreszenzfarbe der beiden α- und β-Ionone.

Bei Reinheitsprüfungen kommt nach A. Müller die neue Methode nicht in Frage. Wir haben auf Veranlassung von A. Müller einzelne ätherische Öle des Handels kapillaranalytisch unter der Lampe untersucht, aber auch dabei gefunden, daß sich charakteristische Unterschiede nicht ermitteln lassen. Die Firma Schimmel & Co. in Miltitz schreibt in ihrem Jahresbericht 1928, daß sie die Beobachtungen Müllers bestätigen könne und daß die Analysen-Quarzlampe für die Prüfung ätherischer Öle voraussichtlich nicht in Frage komme.

Über Fluoreszenzerscheinungen an Natrium- und Kaliumbenzoylacetonaten berichtet Artur F. G. Segitz[90]). Das farblose solvatfreie Natriumbenzoylaceton fluoresziert nur schwach, und zwar weiß-bräunlich, während die gelben solvatfreien Produkte verschiedener Vorgeschichte ausnahmslos stärker und stets mit gelber Hauptfarbe, der sich meist noch bräunliche Nebentöne beimengten, fluoreszierten.

Über die Beziehungen der Fluoreszenz des Aminophthalsäurehydrazids im filtrierten ultravioletten Licht und die bei der Oxydation auftretende Chemilumineszenz hat H. O. Albrecht[91]) eingehende Versuche angestellt.

Die schon früher erwähnte Eigenschaft einiger Stoffe, ihre Fluoreszenz beim Wechsel der Reaktion von sauer zu alkalisch oder umgekehrt zu verlieren, legt den Gedanken nahe, solche Stoffe wegen der Abhängigkeit ihrer Fluoreszenz von der Wasserstoffionenkonzentration als Indikatoren in der Maßanalyse, speziell in der Alkali- und Azidimetrie zu benutzen. R. Mellit und M. A. Bischoff[64]) haben Chininsulfat als fluoreszierenden Indikator vorgeschlagen, R. Robl[65]) Umbelliferon und C. Bülow und W. Dieck[92]) β-Methyl-Umbelliferon. Letztere Verfasser meinen, daß mit ihrem Indikator auch ohne Analysenlampe titriert werden könnte. J. Eisenbrand[93]) weist in einer zusammenfassenden Studie darauf hin, daß im sichtbaren Licht schon früher von Waddel[94]) die Fluoreszenzfarbe des Fluoreszeins wie die Farbe eines Farbindikators behandelt wäre, daß aber die Verwendung des filtrierten ultravioletten Lichtes doch ratsam erscheint, weil die Fluoreszenz weit kräftiger hervortritt. Nach Eisenbrand können die verschiedensten Verbindungen, die in ihrer Säuren- und Basenfunktion völlig eindeutig definiert sind, als fluoreszierende Indikatoren benutzt werden. Es muß als ein ganz besonderer Vorzug der Titration und p_H-Bestimmung im ultravioletten Licht hervorgehoben werden, daß hier Stoffe zu Indikatoren werden, die eine viel einfachere und leichter überblickbare Konstitution haben als die meisten Farbindikatoren. Neben den schon erwähnten Stoffen, Chinin und Umbelliferon, werden die Naphthole, vor allem das β-Naphthol, als Säuren einfachster Konstitution und Indikatoren von gleich intensiver Fluoreszenz empfohlen.

Für Chinin hatten R. Mellit und M. A. Bischoff angegeben, daß man mit diesem Indikator nur starke Säuren und Basen und schwache Säuren titrieren kann, nicht dagegen schwache Basen, wie z. B. Ammoniak in wässriger Lösung. Die Nachprüfung von J. Eisenbrand ergab, daß für Chinin als zweisäurige Base entsprechend den beiden Dissoziationskonstanten zwei Umschläge in Betracht kommen, der eine bei $p_H = 9{,}5 - 10$ von farblos zu einer dunkel-violetten Fluoreszenz, und der andere bei $p_H = 5{,}8 - 6{,}0$ von violetter nach vergißmeinnichtblauer Fluoreszenz. Da der eine Umschlag in der Nähe des Umschlags von Methylorange und Methylrot, der zweite in der Nähe des Umschlags von Phenolphthalein liegt, so muß man erwarten, daß man schwache wie starke Säuren und Basen gleich gut mit Chinin als fluoreszierenden Indikator titrieren kann. Die Versuche Eisenbrands bestätigen diese Annahme, nach ihm wird Chinin unter der Lampe geradezu ein Universalindikator, der sich nicht nur durch strahlende Schönheit seiner Farben auszeichnet, sondern an Umschlagsschärfe auch keinem Farbindikator nachsteht. Dazu kommt, daß Chinin als Indikator eine Lücke ausfüllt insofern, als bisher an basischen Indikatoren in dem wichtigen Gebiet von $p_H = 4$ bis $p_H = 10$ ein gewisser Mangel herrscht.

Die bis jetzt untersuchten fluoreszierenden Indikatoren sind also folgende, wobei unter Umschlagspunkt der p_H-Wert verstanden ist, bei dem die Farbe die größte Änderung zeigt, wenn p_H um gleiche kleine Beträge fortlaufend geändert wird:

Indikator	p_H	Umschlag
Salicylsäure	3,0	farblos-dunkelblau
Chinin, 1. Umschlag	6,0	vergißmeinnichtblau-violett
Umbelliferon	6,5—7,6	farblos-blau
β-Naphthol	8,6	farblos-blau
Chinin, 2. Umschlag	9,5—10	violett-farblos.

G. A. Bravo[95]) empfiehlt ferner Eosin (grüne Fluoreszenz bei $p_H = 0{,}0 - 3{,}0$) und Dichlorfluoreszein (grüne Fluoreszenz bei $p_H = 4{,}0 - 6{,}6$).

Der Vorteil dieser neuen Titrationsmethode liegt darin, daß saure farbige Lösungen, wie sie bei Lebensmitteluntersuchungen (Wein, Fruchtsaft) oder bei Boden-Untersuchungen vorliegen, auf diese Weise titriert werden können. Die von Robl vorgeschlagene Ausführung der Titration in einer Kasserolle unter der Lampe mit schräg gestellter Bürette ist reichlich unhandlich. Auch in diesem Falle ist es wesentlich praktischer, an der Hinterwand der Analysen-Quarzlampe ein Schwarzglasfilter einzusetzen. Man kann dann direkt vor dem Fenster den Erlenmeyer-Kolben und das Bürettengestell aufstellen. In einer neueren Arbeit empfiehlt J. Eisenbrand[37]) sein schon früher besprochenes kolorimetrisches Verfahren mit Hilfe fluoreszierender Stäbe auch für Titrationen. Das Auftreten oder Verschwinden der Fluoreszenz an dem in die Lösung tauchenden Stabteil dient als Indikator für den Endpunkt einer Titration, und zwar so, daß ein Farbenumschlag in der zu titrierenden Lösung durch Fluoreszenzveränderungen des unteren Stabteiles angezeigt wird. Eine Versuchsanordnung dazu wird beschrieben.

Die sinnfälligste Erscheinung, die jedem, der zum erstenmal Stoffe unter dem filtrierten ultravioletten Licht betrachtet, in die Augen springt, ist die auffallende Farbänderung mancher F a r b -

stoffe oder farbigen Stoffe. Wie weit die neue Methode in der Farbstofftechnik zur Untersuchung von Farbstoffen benutzt wird, ist nicht bekannt. Zur Differenzierung vieler Farbstoffe scheint die Untersuchung unter der Lampe sehr geeignet zu sein. Es gibt Farbstoffe, die unter der Lampe dunkel erscheinen, wie Fluoreszein und der Blutfarbstoff. Andererseits gibt es Farbstoffe, deren Farbe im Tageslicht abweicht von der Fluoreszenzfarbe desselben Stoffes; so erscheint Eosin bei Tageslicht rot und unter der Lampe gelb. Schließlich gibt es Farbstoffe, die mit derselben Farbe, nur wesentlich intensiver, unter der Lampe leuchten, wie z. B. der prachtvoll unter der Lampe fluoreszierende Rhodaminfarbstoff, mit dem die roten Streichhölzer des Handels gefärbt sind. Daß man die Untersuchung gefärbter Stoffe mit Hilfe des filtrierten ultravioletten Lichtes auch in der gerichtlichen Chemie verwenden kann, wird im Abschnitt X erörtert werden.

An die Farbstoffe mag das Chlorophyll, der Farbstoff der grünen Blätter, angereiht werden. Daß Chlorophyllösungen fluoreszieren, war schon lange bekannt. Unter der Lampe nehmen Chlorophyllösungen eine feuerrote Lumineszenz an, die von verschiedenen Forschern beschrieben wurde. Auf Chlorophyll deuten auch zwei italienische botanische Arbeiten, ohne daß von Chlorophyll dabei die Rede ist. L. Petri[66]) schreibt „Über das Vorhandensein einer Substanz in Pflanzen, die im ultravioletten Licht lumineszierend wird", und G. Testi Dragone[67]) gibt einen „Beitrag zum Studium der Fluoreszenz des Chlorochroms im ultravioletten Licht". Die hier beschriebene Fluoreszenz ist rot. Wird das Chlorochrom mittels Benzin in seine grünen und gelben Pigmente zerlegt, so behält der grüne Anteil die charakteristische rote Fluoreszenz, während der gelbe Teil im reflektierten Licht milchig-weiß, im einfallenden Licht gelb erscheint. Verfasser schließt, daß die Fluoreszenz nur auftritt, wenn das Chlorochrom sich in Lösung befindet, indem das Lösungsmittel die nicht fluoreszierenden Gruppen des Chlorochroms von einer rot fluoreszierenden Zentralgruppe (wahrscheinlich Phylloporphyrin) genügend trennt.

P. W. Danckwortt und E. Pfau[68]) haben ebenfalls aus grünen Blättern das Blattgrün oder Roh-Chlorophyll herausgelöst und die feuerrote Fluoreszenz zum Nachweis des Chlorophylls, z. B. in pharmazeutischen Tinkturen und Extrakten, benutzt. Man kann das Chlorophyll dabei kapillaranalytisch in Filtrierpapierstreifen aufziehen lassen und hierauf mit Äther die rote Fluoreszenz hervorrufen, oder man schüttelt den alkoholischen Auszug mit wasserhaltigem Äther aus. Der Äther nimmt dann die feuerrote Fluoreszenz an. In allen grünen Teilen verschiedenster Pflanzen

konnte das „Blattgrün" auf diese einfache Weise nachgewiesen werden. Von roten Buchenblättern oder von weiß panaschierten Ahornblättern wird die Reaktion nicht gegeben.

Von einer Firma, die Chlorophyll-Präparate herstellt, ist dieser Nachweis beanstandet worden. Tatsächlich geben die meisten Handelspräparate die Reaktion nicht. Es ist heute üblich, Chlorophyllpräparate unter den verschiedensten Bezeichnungen in den Handel zu bringen, z. B.

Chlorophyll	fettlöslich	Chlorophyll	gelb (Xanthophyll)
„	wasserlöslich	„	rein (karotinfrei)
„	spirituslöslich		

Schon daraus geht hervor, daß es sich bei den meisten Handelspräparaten nicht um unverändertes Chlorophyll handelt. Unser Chlorophyll-Nachweis mit der Analysen-Quarzlampe trifft aber nur für unverändertes Chlorophyll zu. „Chlorophyll" ist, wie R. Willstätter betont, ein kollektiver Begriff. Abgesehen von den Begleitfarbstoffen Xanthophyll und Carotin, die keine Fluoreszenz zeigen, besteht das Chlorophyll der grünen Pflanze aus zwei Komponenten, die wie M. Tswett[96]) und A. Wilschke[97]) zeigten, je eine rote Fluoreszenzbande besitzen:

im lebenden Blatt	I. bei	686—660 mμ
	II. „	658—655 „
in Alkohol	I. „	670—655 „
	II. „	655—650 „

Daß Chlorophyll in vielen Handelspräparaten nicht fluoresziert, scheint durch die Arbeit von K. Noack[98]) über den Zustand des Chlorophylls in der lebenden Pflanze aufgeklärt zu sein. Danach wird der Zustand des Chlorophylls im grünen Blatt am besten als eine Adsorption des Farbstoffs an das Chloroplasteneiweiß in monomolekularer Schicht angesehen, womit auch die Rotfluoreszenz in Einklang zu bringen ist. Solche rotfluoreszierenden Chlorophylladsorbate konnten im Modell hergestellt werden. In kolloider Lösung fluoresziert Chlorophyll nicht, ebenso fluoreszieren die Adsorbate nicht. Die Vernichtung der roten Fluoreszenz bei den Chlorophyll-Präparaten des Handels kann also auf einer Sprengung des Adsorbates und Überführung des Chlorophylls in den kolloiden Zustand beruhen.

Auch durch eine andere Veränderung des Chlorophylls kann die Fluoreszenz vernichtet werden. R. Willstätter konnte das Magnesium durch verschiedene andere Metalle ersetzen. Wichtig sind darunter besonders die Kupfer-Substitutionsprodukte, die in der Technik Verwendung finden und die auch in organischen Lösungs-

mitteln nicht fluoreszieren. Schon wenn man eine schön feuerrot fluoreszierende alkoholische Chlorophyll-Lösung bei Gegenwart eines Stückchens Kupferblech kocht, so wird die Fluoreszenz allmählich schwächer. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Kupfersulfatlösung, so verschwindet die Fluoreszenz beim Beginn des Siedens ziemlich plötzlich, ebenso bei Zusatz von alkoholischer Bleiacetatlösung, etwas langsamer durch alkoholische Sublimatlösung. Bei Zusatz von Zinksulfat nahm die Fluoreszenz nicht ab, selbst als die Lösung bis auf 1 ccm im Fraktionskolben abdestilliert wurde. Da der Zusatz von Kupfersalzen bei der Herstellung von Chlorophyllpräparaten handelsüblich ist, da anderseits das „wasserlösliche" Chlorophyll durch Verseifung des Roh-Chlorophylls hergestellt wird, so kann man bei diesen Handelsprodukten die Fluoreszenz-Reaktion des Roh-Chlorophylls nicht mehr erwarten. — Es scheint mir ein Vorteil der von uns angegebenen Reaktion darauf zu beruhen, daß man nachweisen kann, ob mit dem Roh-Chlorophyll Veränderungen vorgenommen sind (Veränderungen natürlich, die durchaus handelsüblich sind, wie aus den Namen der Handelspräparate hervorgeht). Eine Firma, die Chlorophyll als Kräftigungsmittel für Kinder verarbeitet, legt großen Wert darauf, daß das Chlorophyll bei niedriger Temperatur und unter schonender Behandlung aus den Blättern gewonnen wird, um evtl. vorhandene Enzyme und Vitamine nicht zu zerstören. In diesem Falle hat sich die Fluoreszenzprobe als besonders brauchbar erwiesen.

L. Petri[69]) versucht eine Pflanzenschädigung durch Schwefeldioxyd mittels kapillaranalytischer Untersuchung eines Auszuges von getrockneten Blättern nachzuweisen. Eine Schwefeldioxydbeschädigung soll sich durch weißlich-grünliche oder bläuliche Fluoreszenz zeigen, während normale vergilbte Blätter dem Papier die gleiche Färbung erteilen wie ohne die Behandlung. Bei einer Nachprüfung erhielten wir mit Blättern, die mit Schwefeldioxydgas begast waren, tatsächlich die angegebene bläuliche Fluoreszenz, mit einigen anderen unbehandelten Blättern, wie weißen Ahornblättern, trat aber die Reaktion auch auf. Da bei einer Pflanzenschädigung durch Schwefeldioxyd meist ein ganz besonders exakter Nachweis verlangt wird, eignet sich die von L. Petri vorgeschlagene Methode nicht.

Eine ähnliche leuchtend rote Fluoreszenz, wie sie von Chlorophyll gegeben wird, geht auch von den Porphyrinen aus. So nahe verwandt der molekulare Aufbau des Chlorophylls und des Hämoglobins ist, so verschieden verhalten sich die beiden Stoffe unter der Lampe. Der rote Blutfarbstoff fluoresziert direkt nicht. Diese

Tatsache scheint an die Gegenwart von Eisen gebunden zu sein. Wenn die Derivate des Hämoglobins von Eisen befreit sind, werden sie leuchtend. So zeigt Hämatoporphyrin eine herrliche rote Fluoreszenz, die zuerst von Hoppe-Seyler[70]) beschrieben wurde. R. Heller[204]), später Ch. Dhéré und seine Mitarbeiter[71–74]) haben diese Eigenschaft zum erstenmal im filtrierten ultravioletten Licht studiert. Wie diese Fluoreszenz-Methode sich besonders in der Biologie und Medizin bei der Untersuchung der Porphyrine als fruchtbar erwiesen hat, soll später erörtert werden.

Alkaloide beanspruchen natürlich auch bei der Untersuchung im filtrierten ultravioletten Licht eine besondere Beachtung — schon aus dem rein praktischen Grunde, weil zu hoffen ist, daß der Nachweis der Alkaloide durch diese neue Methode überaus verfeinert werden wird.

Schon im Jahre 1915 hat R. Heller[99]) das Lumineszenz-Mikroskop benutzt. Da diese wichtige Arbeit schwer zugänglich ist, soll die Anordnung der toxikologisch wichtigsten Alkaloide und einiger anderer organischer Gifte hier wiedergegeben werden. Dabei bedeutet

I sehr starke
II mittelstarke
III schwache } Intensität des Fluoreszenzlichtes.

Merkliche Zwischenstufen sind durch Plus- (+) oder Minus- (—) Zeichen angedeutet.

Weißes Lumineszenzlicht.

Akonitin: Leicht blaustichiges Weiß I —
Atropin: bläulichweiß II +
Veratrin: bläulichweiß II +
Cocain: weiß mit bläulichgrünem Stich I —
Pilocarpin: matt bläulichweiß II —
Homatropin: weiß II
Delphinin: grünlichweiß I —
Colchicin: leicht grünliches Weiß I —
Hyoscyamin: weiß mit grünlichem Stich III +

Graues Lumineszenzlicht.

Anemonin: gelblichgrau III
Cinchonin: grau (mit rötlichem Ton) III
Cinchonidin: grauviolett III
Daturin: bläulichgrau III
Heroin: gelblichgrau III
Veronal: gelblichgrau III
Kodein: grau III
Thebain: bläulichgrau III
Kantharidin: gelblichgrau —
Eukain: grau III —

Gelbes Lumineszenzlicht.
Berberin: hellgelb I
Aloin: feuergelb II
Emetin: gelb II
Ergotin: bräunlichgelb III
Pikrotoxin: graugelblich III
Pilokarpin: graubräunlich III —

Grünes Lumineszenzlicht.
Narcein: hellgrünlich (etwas blaustichig) II
Narkotin: graugrün (etwas blaustichig) III +
Antipyrin: graugrün III —

Blaues Lumineszenzlicht.
Koffein: weißblau I —
Theobromin: hellblau I —
Pyramidon: hellblau I — (mit grünlichem Stich)
Apomorphin: hellblau II
Chinin: weißbläulich II
Strychnin: graublau II —
Brucin: graublau III +
Morphin: hellbläulich mit violettem Stich III

Violettes Lumineszenzlicht.
Hydrastin: bläulichviolett II +
Physostygmin: bläulichviolett II
Papaverin: bläulichviolett III

Danach läßt sich eine Gruppierung treffen, wie die Alkaloide sich mit ihren Lumineszenzfarben gemäß dem in der Toxikologie am meisten geübten Verfahren von Stas-Otto anordnen (Tabelle im Original). Ferner verglich R. Heller die untersuchten freien Alkaloide mit ihren salzsauren und schwefelsauren Salzen und konnte zeigen, daß ein Einfluß auf die Qualität und Intensität des Fluoreszenzlichtes tatsächlich besteht. Im allgemeinen wird die Stärke des Lumineszenzlichtes durch die Salzbildung vermindert. Bei dem Chlorhydrat des Papaverins besteht eine starke Steigerung der Intensität und eine Änderung der Fluoreszenzfarbe. Ein auffallender Wechsel ist auch bei Emetin vorhanden. Bei anderen Alkaloiden ist der Unterschied weniger auffallend. Deutlich wahrnehmbar ist der Übergang zu einem gesättigten Farbenton im salzsauren Apomorphin gegenüber dem hellen Blau der freien Base. Unter den Sulfaten erscheint Hyoscyamin und Veratrin besonders bemerkenswert.

Beim Erscheinen der Hanauer Analysenquarzlampe haben P. W. Danckwortt und E. Pfau[75]) die Untersuchung der gebräuchlichsten Alkaloide in fester Form, in Lösung und kapillaranalytisch durchgeführt. Die Befunde konnten verwertet werden, um in alkaloidhaltigen Drogen oder galenischen Präparaten Alkaloide nachzuweisen. Wenn so die Möglichkeit gegeben war, die neue Methode auf

diese wichtige Körperklasse anzuwenden, so war es ratsam, auch hier in Einzelgebieten methodisch und messend vorzugehen. So haben über die Fluoreszenz der Chinaalkaloide, ihrer Salze und Derivate unabhängig voneinander H. Fischer[289]) und O. Marschall[100]) berichtet. Die erwähnten französischen Forscher E. Bayle und R. Fabre[76]) haben die Alkaloide der Gruppe des Isochinolins und Tetrahydroisochinolins untersucht: Die beiden Derivate des Tetrahydroisochinolins, Narkotin und Hydrastin, unterscheiden sich nur dadurch, daß Narkotin im hydrierten Isochinolinkern eine Methoxyl-Gruppe enthält, die im Hydrastin fehlt. Unter der Lampe zeigt Hydrastin eine sehr intensive hellgrüne Fluoreszenz, Narkotin bleibt fast dunkel oder leuchtet nur schwach violett. Papaverin fluoresziert schwach blauweiß und Narcein blauviolett. Von den Spaltungsprodukten, die aus den Alkaloiden bei der Oxydation entstehen, leuchten Kotarnin und Hydrastinin nur sehr wenig, während Opiansäure blau und Veratrumsäure etwas schwächer blau fluoresziert.

Von den Salzen dieser Alkaloide ist zu sagen, daß das Chlorhydrat des Kotarnins deutlich gelb fluoresziert, während die freie Base indifferent ist. Umgekehrt ist es beim Hydrastin. Hier fluoresziert das Chlorhydrat blau, aber schwächer als die freie Base. Beim Hydrastinin bleibt auch das Chlorhydrat ebenso wie die freie Base dunkel, dagegen zeigt die Lösung von Hydrastininsulfat eine intensiv blaugrüne Fluoreszenz. Das Maximum der Fluoreszenz entsprach einer Verdünnung von $1:10^4$, die äußerste Sichtbarkeitsgrenze lag bei einer Verdünnung von $1:10^{11}$. Hydrastinsulfat zeigt frisch dargestellt keine Fluoreszenz. Es zersetzt sich langsam; dadurch tritt in der Kälte nach einer Stunde, bei Kochen oder der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd sofort die Fluoreszenz des Hydrastininsulfats auf.

Die gemessenen Intensitäten, bei denen als Vergleich Natriumsalizylat = 20 gesetzt wurde, waren folgende:

	Farbe	Intensität
Papaverin	weißlich blau	6
Hydrastin	hellgrün	55
Narkotin	stark dunkel violett	nicht meßbar
Narcein	blauviolett	7
Veratrumsäure	weißlich blau	5
Opiansäure	weißlich blau	10
Kaliumsalz der Opiansäure	bläulich	5
Hydrastinin	dunkel	nicht meßbar
Cotarnin	dunkel	nicht meßbar
Chlorhydrat des Hydrastins	blau	36
Chlorhydrat des Hydrastinins	dunkel	4
Chlorhydrat des Cotarnins	gelb	35

Die spektrophotometrisch gemessenen Kurven werden in zwei späteren Arbeiten[80 u. 86]) mitgeteilt.

Auch A. Andant[88]) wendet die Fluoreszenzspektroskopie auf die Alkaloide in Pulverform an. Seine Arbeit weicht von den übrigen ab und ist deshalb besonders interessant, weil er verschiedene Wellengebiete zur Bestrahlung nimmt, z. B. 3650, 3130 und 2537 Å. Er erhält dabei von ein und demselben Alkaloid verschiedene Kurven und kann dadurch Alkaloide, die bei einer bestimmten Strahlung fast gleiche Kurven geben, unterscheiden. So wird Theobromin weniger fluoreszierend als Koffein, wenn die Wellenlänge der erregenden Strahlung kleiner wird.

Die Untersuchungen dieser chemisch gut bekannten Alkaloidgruppe wurden deshalb so ausführlich mitgeteilt, weil darauf aufmerksam gemacht werden sollte, was alles beim Studium der Fluoreszenzerscheinungen organischer Stoffe zu beachten ist. Denn es ist anzunehmen, daß man sich in der Alkaloidchemie dieser neuen Methode mit großem Vorteil bedienen wird, nicht nur in der analytischen Praxis bei pharmazeutischen, toxikologischen und sonstigen gerichtlichen Untersuchungen, sondern auch bei der Darstellung der Alkaloide und bei ihrer Reinigung.

Beispiele hierfür finden sich ebenfalls in den Arbeiten der französischen Forscher[76–87]). Gewisse Handelssorten von Hydrastin zeigten eine mehr gelblich-grüne Fluoreszenz. Durch spektrophotometrische Aufnahme der Intensitätskurven zeigte sich, daß beim Umkristallisieren in Benzol die Intensität zunahm und das Maximum sich in das Gebiet der kürzeren Wellenlängen verschob. Als sich die Kurve nicht mehr änderte, zeigte das Alkaloid die charakteristische Fluoreszenzfarbe. Bei der Darstellung des Hydrastins aus der Droge konnten diese Erfahrungen verwertet werden. Erhält man bei der dritten Kristallisation aus Benzol schon den richtigen Schmelzpunkt, so zeigte die Fluoreszenz-Analyse, daß der Körper doch erst nach weiteren drei Kristallisationen als rein zu bezeichnen war.

Auf dieselbe Weise konnte auch nach Einnahme von Alkaloiden die Ausscheidung durch den Urin, durch die Milch und durch den Speichel verfolgt werden. Wurde eine Menge von 0,5 g basisches Chininsulfat — entsprechend 0,365 g Chininbase — durch den Mund eingeführt, so wurde 9 Tage lang im Urin und 5 Tage im Speichel Chinin gefunden. Die wiedergefundene Menge Chininbase betrug 0,250 g, also 68,5%. Die nach der spektrophotometrischen Messung der Fluoreszenz gefundene Menge von 0,250 g wurde durch polarimetrische Messung nachkontrolliert, wobei 0,252 g Chininbase festgestellt wurden. Die Methode hat den Vorteil, daß nur geringe Mengen, etwa 2,5 ccm, zur Untersuchung nötig sind. Im Speichel wurde Chinin 5 Tage lang nachgewiesen, die Menge war aber zu gering, um quantitativ erfaßt zu werden. In der Milch trat die charakteristische Reaktion nach geringem Ansäuern mit Schwefelsäure 2 Tage lang auf.

Ebenso wurde die Eliminierung von Hydrastin durch den Urin gemessen. Nach Einnahme von 2,5 g Hydrastis-Fluidextrakt, entsprechend 0,05 g Hydrastin, wurden etwa 3% Alkaloid durch den Urin ausgeschieden. Bis zum fünften Tage konnte das Alkaloid nach Überführung in Hydrastinin durch seine Lumineszenz noch nachgewiesen werden. Schließlich wurde auch die Ausscheidung von Salizylsäure durch die Milch untersucht. Eine Amme erhielt 0,5 g Aspirin, das im Körper verseift wird, so daß man die Salizylsäure einige Stunden nach der Einnahme des Präparates in der Milch fluoreszenz-analytisch nachweisen konnte. Die Fluoreszenzfarbe reiner Milch verändert sich beim Alkalischmachen nicht. Enthält die Milch aber Salizylsäure, so wird sie nach Zusatz von Natronlauge violett.

Kumarin und seine Derivate wurden ebenfalls von Ed. Bayle, R. Fabre und H. George[80 u. 86]) untersucht. Bei Daphnetin und dem zugehörigen Glukosid Daphnin tritt keine Fluoreszenz auf. Kumarin fluoresziert unter der Lampe violett, Umbelliferon blau-violett, Äskuletin violett. Die Fluoreszenz ist jedoch gering und ihre Intensität nicht meßbar. Von allen Kumarin-Derivaten leuchtet das Glukosid Äskulin am stärksten, und zwar violett. Die Intensität beträgt 9, wenn die von Natriumsalizylat = 20 gesetzt wird. Aus den Formeln ist zu ersehen, daß der Unterschied zwischen dem nicht leuchtenden Daphnetin und dem fluoreszierenden Äskulin nur auf der verschiedenen Stellung der beiden OH-Gruppen beruht.

Eiweißstoffe fluoreszieren zum Teil ziemlich intensiv, aber ohne ausgesprochene Farbendifferenzen. H. Stübel[89]) stellt in seiner Arbeit über „Die Fluoreszenz tierischer Gewebe im ultravioletten Licht“ einige Eiweißstoffe wie folgt zusammen:

Albumin	intensiv blau
Vitellin aus Pflanzen	intensiv hellblau
Eiweißlösung (Eiereiweiß in NaCl-Lösung)	hellblau
Albumosen	intensiv hellblau
Witte-Pepton in wässriger Lösung	hellgelb
Elastin	intensiv hellblau
Glutin	„ „
Keratin	„ „
Chitin	„ „
Asparagin	„ „
Tyrosin	„ „

Zellulose und ihre Derivate zeigen deutliche Fluoreszenz, doch läßt sich darauf kein Unterscheidungsverfahren gründen, wie im Abschnitt über Papierfabrikation näher auseinandergesetzt wird. Die starke Eigenfluoreszenz, die Zellulose und Proteine sowie deren Derivate zeigen, brachten H. Pringsheim und O. Gerngross[101]) auf den Gedanken, die Eigenfluoreszenz dieser Naturstoffe und ihrer Desaggregate zu vergleichen. Dabei wurde beobachtet, daß bei einigen Polysacchariden resp. deren Derivaten die Verkleinerung des Ballungszustandes mit einem Anstieg der Fluoreszenz einherging. Bei Gelatine ließ sich die fortschreitende Desaggregation geradezu stufenweise durch das Anwachsen der Fluoreszenz verfolgen.

VI. Pharmazie und Pharmakognosie

Schon H. Lehmann[47]) hat mit dem von ihm konstruierten Lumineszenz-Mikroskop in Gemeinschaft mit dem Botaniker Prof. Ambronn botanisch-pharmakognostische Untersuchungen vorgenommen. Die Präparate waren sog. Dünnschnitte, meist in Wassereinbettung:

Schnitte durch Stengelfasern lassen die einzelnen Schichten sehr deutlich erkennen. An der Peripherie befinden sich Zellen, die mit Wachs gefüllt sind. Diese Schicht leuchtet intensiv hellgelb. Ferner hebt sich deutlich ab die bläulich leuchtende Korkzellenschicht. Rot leuchtendes Chlorophyll ist in den äußeren Schichten dicht, nach innen zu immer weniger dicht verteilt, im Zentrum des Stengels ist es nur noch in einzelnen Körnchen vorhanden oder es fehlt ganz. — Ein besonders schönes buntes Bild ergab der Dünnschnitt durch einen Gurkenstengel. Ferner kann ebenfalls als schönes Demonstrationsobjekt der Schnitt durch den Stengel der Teichrose gelten. Es zeigen sich hier neben den Chlorophyllkörnerkolonien und den bräunlich leuchtenden Zellenmembranen außerdem noch vereinzelte, intensiv hellblau leuchtende Haarsterne zwischen den Zellen, die aus reiner Zellulose bestehen.

Schnitte durch verschiedene Holzarten. Die Jahresringe waren sehr deutlich und scharf infolge von Intensitätsverminderung der Lumineszenz erkennbar. Die einzelnen Holzarten waren aber der Farbe nach wenig unterschiedlich. Die Fluoreszenz ist ziemlich hell.

Untersuchung von Früchten, an Dünnschnitten durch die Schale. Der Saft wurde in dünner Schicht zwischen Objektträger und Deckglas gebracht.

Tomate: Die Schale zeigt blaue Fluoreszenz, das Fleisch hat schwach bläulich leuchtende Zellen und gelblich fluoreszierende plasmatische Substanz.

Holunderbeere: Im dunklen Saft sind vereinzelt stark rot leuchtende Chlorophyllkolonien, daneben aber ebenso vereinzelt sehr schöne hellblau leuchtende Zellenkolonien erkennbar (besonders schönes Demonstrationsbeispiel).

Auf die große Verwendungsmöglichkeit des Fluoreszenzmikroskops, besonders für die Pharmakognosie, hat R. Wasicky[102—105]) schon im Jahre 1913 mit Nachdruck hingewiesen. Die erstaunliche Tatsache, daß sein Hinweis keine Arbeiten anderer Forscher nach sich zog, ist wohl nur durch den hohen Preis des Lumineszenz-Mikroskops zu erklären. Wie an anderer Stelle ausgeführt wurde, können mikroskopische Untersuchungen im filtrierten ultravioletten Lichte heute auf viel einfachere Weise ausgeführt werden.

R. Wasicky[102]) untersuchte mikroskopisch u. a. Seide, Kunstseide, Baumwolle und Leinenfasern. Seide war gleichmäßig lichtblau und undurchsichtig und dadurch auf den ersten Blick unterscheidbar von den drei anderen, die untereinander keine besonderen Farbendifferenzen zeigten und dunkelviolett und durchsichtig sind. In einem Kaffeesurrogate aus Zichorien- und Taraxacumwurzel sieht erstere gelblich-weiß, letztere mehr oder weniger blau aus. Der Nachweis von Mutterkorn im Mehl gelingt leicht auf Grund der rötlichen Färbung seiner Fragmente. Enzianpulver erscheint in weißlich bis lichtblau gefärbten Stücken, während das sehr oft als Enzianverfälschung vorkommende Rumexpulver ganz kleine goldgelbe oder grüne, glänzend leuchtende Inhaltsstoffe enthält. Der Nachweis von Kakaoschalen in Kakaopulver wird in einer zweiten Arbeit[103]) ausführlich besprochen. Besonders charakteristisch ist unter dem Fluoreszenzmikroskop für die Testa das Schleimgewebe, da der Schleim durch seine mattweißliche bis gelblich-grüne Farbe auffällt. Die Schleimstücke weisen zum Unterschied von Gewebsteilen, die mit ihnen allenfalls verwechselt werden könnten, nicht die geringste Struktur auf, sondern erscheinen ganz homogen, glasartig, wie aus einer geschmolzenen Masse herausgebrochen, und von ganz unregelmäßigen Konturen begrenzt. Auch im feinsten Pulver sind sie noch deutlich erkennbar, da sie wahrscheinlich infolge der ihnen eigenen Zähigkeit nicht so weit wie die übrigen Bestandteile zerkleinert werden können. Nach dem Verfasser soll es möglich sein, Beimengungen von 1% Schalen zum Kakao mit Leichtigkeit zu erkennen. Bei der großen Wichtigkeit der Frage soll versucht werden, mit billigerer Apparatur die Methode nachzuprüfen. —

Die Untersuchung von Rhabarber[104]) ergab nach Behandlung mit einer Lösung von Borax in Glyzerin, von jeder oxymethylanthrachinonhaltigen Zelle ausgehend, einen schönen grünen Schleier, der den in Lösung gehenden Oxymethylanthrachinonglykosiden entspricht. Rheum-Emodin und Rhein sind in kaltem Boraxglyzerin unlöslich. Im Fluoreszenzmikroskop erscheinen die Kristalle rotgelb bis gelb, die grünen Schleier fehlen. Beim Erhitzen treten sie aber auf. Das frische Frühjahrsrhizom zeigte fast alle Zellen erfüllt mit einer Lösung, die eine helle grünweiße, glänzendleuchtende Farbe aufwies. Nach der Behandlung der Wurzel mit Wasserstoffsuperoxyd nahm das Grün zu, dagegen ging der starke Glanz verloren. Durch das Fluoreszenzmikroskop ist auch die Chininaufnahme in die Malariaplasmodien nachgewiesen worden. Verholzte Substanz weist eine gelblich-grüne Fluoreszenz auf und es werden dadurch sofort die geringsten Grade von Verholzung erkannt[105]).

Eingehender hat H. Wislicenus[106]) die Analysenlampe zur Erkennung von Hölzern und Holzzuständen benutzt. Bei manchen ausländischen und auch einheimischen Hölzern treten so starke Fluoreszenzstrahlungen auf, daß sich einzelne Arten und Gruppen durch auffallende Farben im Kern auszeichnen und im Splint und Kambium besondere Zustände näher erkennbar werden. Besonders unterscheiden sich von anderen Hölzern die Akazienarten, deren in gewöhnlichem Licht ungefärbter Kern ausgezeichnet hell schwefelgelb aufleuchtet. Auffallend ist die strahlend blaue Fluoreszenz der holzbildenden, frischen Kambialschicht, ebenso das intensiv gelbe Aufleuchten der sehr gleichmäßig verteilten Harzgänge.

P. W. Danckwortt und E. Pfau[75]) haben solche Untersuchungen von Drogen wieder aufgenommen, nachdem in der Hanauer Analysen-Quarzlampe eine handliche Apparatur geschaffen war. Es wurden zunächst Drogen und Pflanzenpulver unter der Lampe makroskopisch untersucht. Auch hier treten Farben an Stellen auf, die am Tageslicht sich nicht oder kaum von der Umgebung unterscheiden. So zeigt Cortex Granati auf der Außenseite helle Stellen, Cortex Condurango intensiv gelbe Stellen. Auch bei Cortex Chinae sieht man diese scharf leuchtenden gelben Stellen, daneben aber auch einzelne hellblaue Stellen. Betupft man die Innenseite mit Säure, so färbt sich die Stelle sofort blau. Wenn man Chinarindenpulver mit Wasser im Porzellannäpfchen verreibt, so bleibt es dunkel, auf Zusatz von Säure wird die ganze Flüssigkeit hellblau. Bei Radix Ipecacuanhae leuchten alle Stellen, an denen die Rinde abgesprungen und der Holzkörper sichtbar ist,

sehr hell, auf Zusatz von Säure hellbläulich. Radix Levistici färbt sich mit Säuren blau. Bei Radix Rhei tritt die Marmorierung hell leuchtend hervor. Auf dem Querschnitt von Semen Arecae leuchtet das Endosperm schön hellbläulich. Rhizoma Veratri zeigt intensiv hellblaue Stellen und Radix Colombo ist im Querschnitt intensiv gelb, während der Kambiumring und die Siebröhrenpartien dunkelgrün erscheinen. Am allerprächtigsten ist aber die Leuchterscheinung bei Rhizoma Hydrastis. Überall, wo die Rinde entfernt ist, also an Bruchstellen oder an den Stengelnarben, zeigt sich ein intensiv goldgelber Glanz, der ein geradezu magisches Farbenspiel hervorbringt. Um die neue Methode zum Nachweis wichtiger Inhaltsstoffe in Drogen und galenischen Präparaten benutzen zu können, haben die Verfasser zunächst die Lumineszenzerscheinungen bei reinen Alkaloiden geprüft. Zur Untersuchung von pharmazeutischen Präparaten und Geheimmitteln wurde dann die Methode der Kapillaranalyse als besonders geeignet befunden. Unter der Lampe treten auf dem Kapillarstreifen gewisse leuchtende Zonen auf, die durch Anwesenheit z. B. eines Alkaloides bedingt waren und die im Tageslicht nicht zu sehen waren. Noch in geringster Verdünnung selbst mit solchen Lösungen, mit denen ganz scharfe Alkaloidfällungsreagenzien, wie Mayers Reagenz, versagen, bekommt man gefärbte Zonen. So läßt sich z. B. Morphin noch bei einer Verdünnung von 0,001 mg in 30 ccm Flüssigkeit deutlich erkennen. Ein besonderer Vorteil ist es, daß man mit dieser Methode den Alkaloidgehalt auch in gefärbten Lösungen, wie in Extrakten und Tinkturen, nachweisen kann. Daß der Nachweis von chlorophyllhaltigen Drogen durch die intensiv feuerrote Fluoreszenz der Lösungen im wasserhaltigen Äther leicht und sicher zu führen ist, war schon an anderer Stelle erörtert. In das Gebiet der „Pharmazie“ gehören auch die wertvollen Arbeiten von E. Bayle, R. Fabre und H. George und andererseits von A. Andant, die im Abschnitt über „Organische Verbindungen“ ausführlich besprochen wurden. Die Lumineszenz-Analyse hat sich gerade bei pharmazeutisch-chemischen Präparaten als so überaus fruchtbar erwiesen, daß jedes der vielen Geheimmittel, die im Institut des Verfassers zur Untersuchung gelangen, mit der Analysen-Quarzlampe geprüft wird. Die von uns empfohlenen Kapillar-Analysen haben in jüngster Zeit P. Ernst und E. Jentschitsch[107]) auf die Drogen des österreichischen Arzneibuches angewendet. In einer ausführlichen Tabelle bringen sie die Fluoreszenzbilder aus alkalischer, saurer und unveränderter Lösung von 132 Drogen.

Von neueren ausländischen Arbeiten wäre zuerst eine kurze Mitteilung von Ph. Bretin und A. Leulier[108]) zu erwähnen, die die Fluoreszenz von Guajakharz, Kolophonium, Terpentin, Aloë, Rhabarber und einigen anderen Drogen angeben, ohne aber tiefer in die Materie einzudringen. Wichtiger ist eine Untersuchung von J. Maheu[109]) über Rhabarber. Die wahren Rhabarbersorten, Rheum offizinale, Rheum sanguticum Wall. und Rheum Emodi Wall., geben eine braune Fluoreszenz. Die anderen Rheumsorten, wie Rheum compactum, undulatum, Ribes und raponticum geben eine violette Fluoreszenz. Die Lumineszenzerscheinungen gelten sowohl von dem ganzen Rhizom, als auch vom Pulver und der Tinktur. A. Rosenfeld und S. Bolotnikow[110]) berichten zuerst über schon erwähnte Anwendungsmöglichkeiten. Sie konnten weiter Präparate aus dem amerikanischen Viburnum prunifolium und dem russischen Viburnum Opulus L. leicht voneinander unterscheiden. Das erste fluoresziert mit rötlich blauer Farbe, während das zweite eine hellgrüne Fluoreszenz aufweist. Mutterkornpräparate können ebenfalls unter der Lampe untersucht werden, da sie alle eine blaue, für Ergotamin charakteristische Fluoreszenz aufweisen. Glykoside fluoreszieren nur schwach: Convallamarin grün, Digitoxin himmelblau, Digitalin schwach gelbgrün, Digitonin schwach himmelblau, Strophantin hellblau, Scillotoxin rotgelb.

VII. Technik

In der Technik ist die Verwendung der Analysen-Quarzlampe oder ähnlicher Lampen eine sehr mannigfaltige. Aus begreiflichen Gründen ist darüber aber recht wenig bekannt. Wenn im folgenden einige Verwendungsmöglichkeiten angegeben werden, so sind es nur die wenigen, die veröffentlicht wurden. Die Verwendung der Lampe in technischen Untersuchungslaboratorien beschränkt sich nicht allein auf die Prüfung der Rohmaterialien, die neue Methode kann vielmehr auch zur Begutachtung der Zwischen- und Fertigprodukte von Nutzen sein. Man könnte die Lumineszenz-Erscheinungen auch heranziehen zur Kenntlichmachung von gewissen Waren, um sie vor Nachahmung und Fälschung zu schützen. So könnten findige Geheimmittelfabrikanten durch kleinsten Zusatz eines indifferenten, aber fluoreszierenden Stoffes dem analytischen Chemiker das Leben recht sauer machen.

a) Gerberei und Papierfabrikation

Durch Einführung der sog. „künstlichen" Gerbstoffe in der Gerberei wurden die Chemiker vor die Frage gestellt, wie man diese Ersatzmittel und die Sulfitzelluloseablauge für sich und in

Gemischen mit natürlichen Gerbstoffen nachweisen könnte. Fast zu gleicher Zeit wurde zu diesem Zweck die Analysen-Quarzlampe von L. Meunier und von O. Gerngross angewandt. L. Meunier und A. Bonnet[111]) finden, daß die als Gerbstoffe dienenden Vegetabilien (Eichenrinde, Mimosenrinde, Wurzelbaum- und Kastanienrinde, Sumachholz, Galläpfel usw.) keine Fluoreszenz zeigen, dagegen frische Schnittflächen von Quebrachoholz aus Südamerika und Tizeraholz aus Marokko mit stark gelbem Licht fluoreszieren. Andere Katechingerbstoffe geben bessere Resultate, wenn man Acetonextrakte untersucht[112]). Quebracho und Tizera geben auch hier sofort starke gelbe Fluoreszenz, Mimosa, Katechu und Gambir zuerst etwas violette, dann weiße, endlich in Gelb übergehende Fluoreszenz. Die Ursache der gelben Fluoreszenz wird bei allen Katechingerbstoffen dem Fisetin zugeschrieben. Violette Fluoreszenz in Aceton zeigen die Pyrogallolgerbstoffe Kastanienholz, Eichenholz, Myrobalanen, Valonea, Divi-Divi und verschiedene Gallen. Blauviolette Fluoreszenz geben Eichenrinde, Gonakieschote, die Katechin und Pyrogallolgerbstoff enthalten, während die Blattgerbstoffe, wie Sumach, Pistazia lentiscus, dunkelrote Chlorophyllfluoreszenz geben.

O. Gerngross[113—119]), der sich mit seinen Mitarbeitern besonders eingehend mit der Fluoreszenzprobe an künstlichen und natürlichen Gerbstoffen befaßt hat, kommt zu dem Ergebnis, daß von der großen Zahl natürlicher Gerbextrakte außer Quebracho und Tizera auch Fichtenrinden-, Malettorinden- und Donga-Extrakt eine in neutraler Lösung geringe Fluoreszenz zeigen. Bei Fichte und Maletto wird die bläuliche Fluoreszenz durch Alkalizusatz sehr wesentlich verstärkt und in äußerst charakteristischer Weise nach Hellgrün verschoben, während bei Donga eine prachtvolle orangerote Fluoreszenz im alkalischen Gebiet auftritt. Die von Meunier und Bonnet entdeckte gelbe Fluoreszenz tritt auch bei Mimosa, Kastanien- und Hemlockrinden-Extrakt, wenn auch schwächer auf. Eine prachtvolle violette Fluoreszenz zeigen ferner in Fichten- und Malettorinden-Extrakt getauchte Wattestückchen; in geringerem Maße tritt diese Erscheinung auch bei Eichenholzextrakten auf. Durch Mischung von Gelb und Violett (z. B. aus gleichen Volumen Fichten- und Quebracho-Extrakt) entsteht auf der Watte eine schneeweiß leuchtende Fluoreszenz. Mangrovenrindenextrakte zeigen eine sehr schwache weiße Faser-Fluoreszenz. Der violett fluoreszierende Stoff wird nur locker an Hautpulver gebunden, so daß man durch Entgerbung der Fichtenrinden-Extrakte den Gerbstoff von dem Fluoreszenzstoff trennen kann. Die Fluoreszenz wird aus wässeriger Lösung irreversibel an Watte gebunden.

Auch Sulfitzelluloseablaugen zeigen in wässeriger Lösung beim Alkalischmachen den auffallenden Farbenumschlag von Blau nach Grün wie Fichte und Maletto. Eine leichte Unterscheidung ist dadurch gegeben, daß die violette Fluoreszenz an Watte bei den Zellstoffablaugen kaum in Erscheinung tritt und überdies sehr leicht abwaschbar ist.

Von den künstlichen Gerbstoffen zeigen eine große Anzahl eine außerordentlich starke und meist in verschiedenen charakteristischen Färbungen leuchtende Fluoreszenz. Natürliche Gerbextrakte besitzen in Gemischen mit den künstlichen fluoreszierenden Gerbstoffen ein beträchtliches Auslöschungsvermögen für die Fluoreszenzerscheinung, doch sind selbst bloß 10—20% der künstlichen Beimengungen in fast allen Fällen noch mit absoluter Sicherheit durch ihre Fluoreszenz erkennbar.

O. Gerngross und H. Hübner[117]) haben weiter nachweisen können, daß ein Parallelismus zwischen der sog. Fluoreszein-Reaktion und der Fluoreszenz bei Quebracho-, Tizera-, Mimosa- und Urunday-Extrakten vorliegt und daß das Fisetin die Ursache dieser Reaktion bildet. Unter der Voraussetzung, daß nur das Fisetin die Faserfluoreszenz veranlaßt, schätzen die Verfasser den Fisetingehalt im festen Quebracho-Extrakt auf 15—17%, indem sie ein „Verdünnungsverfahren" für die quantitative Bestimmung von Quebracho und anderen nicht fluoreszierenden Gerbextrakten ausarbeiten. Auf Grund der Tatsache, daß die gelbe Wattefluoreszenz der Quebracholösungen eben noch bei einer Verdünnung von 1 : 1 000 000 sichtbar ist, stellt man von der zu untersuchenden Lösung diejenige Verdünnung her, bei der eben noch die Wattefluoreszenz deutlich bemerkbar ist und berechnet den Prozentgehalt an Quebracho nach der Formel $X = \frac{v \times 100}{1\,000\,000}$, wenn v die vorgenommene Verdünnung des auf Festsubstanz berechneten Extraktes ist. Praktisch interessant an diesen Versuchen war, daß nicht zu hoch nitrierte Nitrozellulose eine selektive Adsorption für Fisetin besitzt, während sie einen violett fluoreszierenden Stoff nicht aufnimmt. Über die Adsorption verschieden fluoreszierender Stoffe aus Fichtenrindenextrakt und aus Quebrachoholz berichten O. Gerngross, G. Sándor und K. Tsou[119]) und liefern damit einen Beitrag zur Frage des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution und Adsorption.

Bei seinem Studium der Fluoreszenzerscheinungen künstlicher Gerbstoffe hat O. Gerngross[123—125]) sich auch mit den als eine Art künstlicher Gerbstoff verwendeten Sulfitzellstoff-Ablaugen beschäftigt, die unter der Lampe eine charakteristische violette Fluoreszenz aufweisen, die in alkalischer Lösung in Grün umschlägt. H. Kirmreuther, E. Schlumberger und W. Nippe[120]) zeigten, daß auch ungebleichter Sulfitzellstoff eine derartige violette Fluoreszenz und auch einen ähnlichen Farbenumschlag nach Grün beim Alkalischmachen äußert wie die Zellstoffablaugen. Schon diese Forscher schrieben diese Fluoreszenz einer Lignosulfosäure zu, während die von C. W. Leupold[121]) geäußerte Ansicht, daß kolloider Schwefel die Ursache der Fluoreszenz wäre, sich als nicht richtig erwies. Die Lignosulfosäuretheorie wurde später von E. Hägglund und T. Johnson[122 u. 126]) und wieder von O. Gerngross und Mitarbeitern eingehend diskutiert und im wesentlichen bestätigt. Die von Gerngross[125]) in seiner hierher gehörigen Arbeit geäußerte Mahnung scheint mir gerade für technische Untersuchungen so wichtig zu sein, daß sie wörtlich angeführt sein mag: „Man sieht, daß die Verhältnisse ziemlich verwickelt liegen, und ich möchte hier meine öfters geäußerte Ansicht[231]) wiederholen, daß die so bequemen Beobachtungen der Fluoreszenzen unter der Analysen-Quarzlampe wohl wertvolle Indizien geben können, aber mit Vorsicht zu gebrauchen sind."

Verschiedene Arten von Papier unterscheiden sich nach A. F. Kitching[127]) durch verschiedene Fluoreszenzen, was durch die zum Beschweren und Stärken des Papiers verwendeten Stoffe bedingt wird. Eine technische Bedeutung bekam die neue Methode aber erst durch die zahlreichen Arbeiten von S. Judd Lewis[128—132]) über die Fluoreszenz der Zellulose und ihrer Abkömmlinge. Gewisse Abkömmlinge der Zellulose fluoreszieren weit stärker als Zellulose selbst. So fluoresziert acetylierte Zellulose sehr stark, während nitrierte Zellulose keinerlei Fluoreszenz aufwies. Bei hochgradiger Acetylierung ist die Fluoreszenz geringer als bei mäßiger Acetylierung, stark ist die Fluoreszenz auch bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure (Pergamentisierung). Die Lignozellulosen zeigen keine Fluoreszenz. Durch die quantitative Bestimmung des Fluoreszenzvermögens von Zellulose, Zucker und anderen Substanzen kann man zu einer Beurteilung von Papiersorten gelangen. Die Untersuchung von S. Judd Lewis sind allerdings zum Teil in einem anderen Wellenlängengebiet, als es die gewöhnlichen Analysenlampen liefern, ausgeführt.

Zuletzt hat M. Fallot[133]) die Fluoreszenz von Holz und Papier untersucht. Extrakte von zehn verschiedenen Holzarten zeigten eine mehr oder weniger dunkelblaue Fluoreszenz und waren nicht zu unterscheiden, nur Akazienholz gab eine sehr intensive gelbe Phosphoreszenz, worauf auch H. Wislicenus[106]) hinweist. Von etwa 40 Holzfasern zeigten alle im Laboratorium sorgfältig ge-

reinigten Fasern eine weiße, leicht rosafarbene Fluoreszenz, die industriell gebleichten Fasern eine mehr oder weniger hellviolette, die rohen Zellulosen dagegen eine dunkelbraune Fluoreszenz. Man kann also höchstens einen Rückschluß auf die Reinheit und die Behandlung der Zellulosen ziehen, aber nicht auf die Herkunft. Die mikroskopische Zusammensetzung der Papiersorten ist auf diesem Wege nicht erkennbar. Es kann sich die Untersuchung der Fluoreszenz bei Papieren nur auf bestimmte Spezialfälle, besonders bei gefärbten Sorten, beschränken.

b) Textilindustrie

Von allen technischen Gebieten hat sich die Textilindustrie am allermeisten für die Anwendung der Analysen-Quarzlampe interessiert, was schon daraus hervorgeht, daß von der Hanauer Quarzlampen-Gesellschaft ein besonderes Hängemodell dieser Lampe (Abb. 5) für die Textilprüfung konstruiert wurde. Die außerordentliche Einfachheit und Schnelligkeit der Lumineszenz-Analyse und ihr besonderer Vorteil, daß keine Veränderungen an dem Material vorgenommen zu werden brauchen, haben für den Textilfachmann etwas Verlockendes. Für die vielseitigen Zwecke der Textilprüfung muß aber die Frage gestellt werden, ob die Lumineszenz-Erscheinungen der in Frage kommenden Stoffe so eindeutig und zuverlässig sind, daß mittels der Analysen-Quarzlampe mit Sicherheit eine Unterscheidung möglich ist. Diese Frage beantworten M. Nopitsch[134 u. 142]), W. Weltzien[138]), R. Cunz und R. Lassé[139]), sowie besonders H. Sommer[140 u. 141]) in zwei Zusammenfassungen, auf deren Besprechung wir uns hier im wesentlichen beschränken können.

Was die Unterscheidung der Faserstoffe betrifft, so scheiden gefärbte Faserstoffe aus. Faserstoffe in rohweisem Zustand zeigen nur geringe Unterschiede in der Leuchtfarbe, wie die Sommersche Tabelle zeigt. Es ist deshalb vorteilhaft, eine größere Fläche des zu prüfenden Stoffes zu betrachten. Eine mikroskopische Untersuchung mit der Analysenlampe bringt keine Vorteile.

Die Unterscheidung der Fasern tierischer Herkunft von Pflanzenfasern ist unter der Lampe möglich, sie ist aber durch andere Untersuchungsverfahren teils viel sicherer oder einfacher auszuführen. Die Analysenlampe versagt bei der Unterscheidung von Baumwollsorten und bei der Unterscheidung des ungebleichten Flachses von Hanf, sowie der gebleichten Baumwolle von gebleichtem Flachs.

Dagegen sind die verschiedenen Kunstseidearten, wenn genügend große Materialmengen vorliegen, unter der Lampe zu

unterscheiden. Immerhin wird man auf eine Nachprüfung mit den hier üblichen Verfahren nicht verzichten können. Denn geringe Abweichungen in den Begleitsubstanzen bedingen merkliche Änderungen der Lumineszenzfarbe, die in Verbindung mit der Ähnlichkeit des Farbtons bei verschiedenen Faserstoffen die Eindeutigkeit ausschließen. Erfolgreich kann unter anderem die Unterscheidung echter Makobaumwolle von Makoimitation (gefärbter Baumwolle) oder echten Kamelhaars (Leuchtfarbe rötlich graubraun) von gefärbter Wolle sein.

Für den Nachweis von Faserschädigungen mit der Analysen-Quarzlampe kommt auch nur ungefärbtes Material in Betracht. Keine besondere Veränderung der Leuchtfarbe wurde beobachtet an überkarbonisierter Wolle, an überbleichter (oxyzellulosehaltiger) oder durch Säure geschädigter (hydrozellulosehaltiger) Baumwolle und Flachs. Alkaligeschädigte Wolle sieht unter der Lampe etwas stumpfer aus. Interessante Beobachtungen wurden dagegen an lichtgeschädigten Faserstoffen gemacht. Wollstoffe wurden stumpf und grau, entbastete Seide leuchtete nicht mehr weiß, sondern gelblich, ähnlich wie Rohseide. Bei den Geweben aus Pflanzenfasern trat auf der belichteten Seite ein mit fortschreitender Bewetterung an Tiefe zunehmender dunkelvioletter Farbton auf.

Flecke aller Art — Stockflecke, Metallseifen, Ölflecke u. a. — sind unter der Lampe häufig deutlicher sichtbar als im Tageslicht. Besonders wertvoll ist die Erkennung von Mineralölflecken z. B. in Baumwollgeweben, die zum Bleichen bestimmt sind (O. Gaumnitz[143]). Geringe Spuren von Mineralöl zeigen sich durch hell bläulichweiße Fluoreszenz. Die Einwirkung von Sonnenlicht bringt aber schon nach wenigen Stunden einen Umschlag der Leuchtfarbe in gelblich-weiß hervor, so daß eine Verwechselung mit pflanzlichen Ölen möglich ist.

Um den Mineralfettgehalt von gewaschenem Gewebe zahlenmäßig festzulegen, verfahren Blaser und Girsberger[276]) wie folgt:

„Ein Stück Baumwollgewebe 4×8 cm wird in eine Lösung von 4 g Maschinenöl in 20 ccm Benzin eingetaucht und getrocknet. Die Lösung wird dann durch einen weiteren Zusatz von 20 ccm Benzin noch mehr verdünnt, worauf ein zweites Stück Gewebe eingetaucht wird. Jetzt wird die Hälfte der Lösung abgegossen und es werden weitere 20 ccm Benzin hinzugefügt usw., bis etwa 8 Streifen eingetaucht worden sind. Jeder Streifen saugt ungefähr

0,5 g der Benzinlösung auf, und daraus läßt sich berechnen, wie groß der Fettgehalt im Gewebe pro qcm ist:

1	2	3	4	5	6
3,9	1,95	0,98	0,49	0,25	0,13 Milligramm.

Die in der erwähnten Weise behandelten Streifen werden auf einer schwarzen Unterlage unter die Quarzlampe gebracht. Mit dieser Skalenreihe kann man nun Streifen von gewaschener Wäsche vergleichen. Je nach der auftretenden Fluoreszenz findet man leicht den zugeordneten Streifen der Skala heraus. Der absolute Fettgehalt des Gewebes kann dann aus der Größe des Fleckes berechnet werden."

Für die Vorprüfung von Färbungen dürfte von der Lumineszenz-Methode in manchen Fällen wertvolle Hilfe zu erwarten sein, auch für den Nachweis der Verwendung von im Farbton gleichen, jedoch mit verschiedenen Farbstoffen hergestellten Garnfärbungen in Geweben, für die Feststellung der Identität der Färbungen verschiedener Proben und zur Sichtbarmachung geringer Unterschiede in der Farbtiefe, die im Tageslicht nicht mehr genau wahrgenommen werden können.

Nach W. Sieber und J. Kasche[135]) lassen sich bei gefärbten Baumwollgarnen unter der Lampe Egalitätsunterschiede und Unegalitäten in der Färbung feststellen, die im Garnstrang bei Tageslicht nicht erkennbar sind und erst nach dem Verweben in Erscheinung treten. Bei im Tageslicht ganz gleich aussehenden Mischfarben läßt sich mit der Analysen-Quarzlampe erkennen, ob die Garne mit Farbstoffgemischen gefärbt sind.

L. Kummerer[136]) bringt eine tabellarische Zusammenstellung, aus der zu ersehen ist, daß viele Farbstoffe auf der Faser im filtrierten ultravioletten Licht eine intensive Fluoreszenz zeigen, besonders kräftig die von der Konstitution des Fluoresceins. Baumwollfärbungen fluoreszieren weniger brillant als Woll- und Seidenfärbungen.

Es mag an diese textilchemischen Untersuchungen eine von Wm. D. Appel[137]) veröffentlichte Methode zur Messung der Farbe von Textilien angeschlossen werden, trotzdem sie mit einer prinzipiell anderen Apparatur arbeitet. Das zu untersuchende farbige Gewebe und eine weiße Vergleichsoberfläche (frisch mit Magnesiumoxyd überzogenes Mattporzellan) werden mit einer Quecksilber-Bogenlampe, die intensive Strahlung bei 405, 435,8, 546,1 und 578 mμ aussendet, beleuchtet und die relativen Helligkeiten unter Benutzung von Farbfiltern, die nur eine dieser Wellen durchlassen, mittels eines Martensschen Photometers verglichen. Nach

dieser Methode konnte die Beziehung zwischen der angewandten Farbstoffmenge und der Farbe der gefärbten Faser, die Wirkung des Waschens und der Einfluß des Lichts verfolgt werden.

Zusammenfassend läßt sich nach H. Sommer sagen, daß die Forderung der eindeutigen Anzeige durch die Lumineszenz-Analyse leider nicht immer erfüllt wird. Die Anwendung der Analysen-Quarzlampe in der Textilprüfung darf nicht überschätzt werden, sie wird auf einen verhältnismäßig kleinen Kreis bestimmter Teilaufgaben als Vorprüfung zu beschränken sein.

c) Gummi-Industrie

Aus der Gummi-Industrie berichtet Martin Krahl[144]) über „die Anwendung der Analysen-Quarzlampe Original Hanau für die Untersuchung von Weichgummi, insbesondere für die beschleunigte Alterung". Kautschukmischungen in unvulkanisiertem, vulkanisiertem und veraschtem Zustande zeigen unter dem Licht der Quarzlampe verschiedene Lumineszenzfarben. Kautschuk selbst ist an den Farbwirkungen im filtrierten Ultraviolett nur unwesentlich beteiligt; am stärksten wirken gewisse Füllstoffe, wie Zinkweiß, Lithopone u. a. m., so daß man aus der Lumineszenzfarbe einer Mischung auf die Art und evtl. vorherrschende Menge verschiedener Füllstoffe schließen kann. Auch läßt sich mit der Lampe kontrollieren, wie weit die verschiedenen Rohmaterial-lieferungen übereinstimmen; häufig sind auch Verunreinigungen des Rohmaterials leicht zu erkennen. Starken Anteil an der Lumineszenz können auch Öle haben; besonders lebhafte Farben zeigen im Ultraviolettlicht gewisse Beschleuniger und Konservatoren, und in dem Maße, wie diese bei der Vulkanisation reagieren, ändern sich auch die erwähnten Lumineszenzerscheinungen. Die Aschen zeigen in der Hitze meist gar keine, in kaltem Zustande jedoch lebhafte Lumineszenz unter der Lampe. Die von M. Krahl weiter beschriebenen künstlichen Alterungsversuche durch Ultraviolettbestrahlung werden zwar mit Quarz-Quecksilberlicht ausgeführt, aber nicht mit dem gefilterten Licht, so daß sie hier nicht zu besprechen sind. Auch in der Arbeit von Lange[145]) über „die Beurteilung von Rohgummi und von Vulkanisaten mit Hilfe ultravioletter Strahlen" handelt es sich um die Wirkung von unfiltriertem Quarz-Quecksilberlicht.

Auch P. G. Nagle[146]) bespricht zuerst die Anwendungsmöglichkeit einer gewöhnlichen Quecksilberdampflicht-Bogenlampe und fügt die Untersuchung verschiedener Füllstoffe vor und nach der Einmischnug in Kautschuk mit Hilfe eines ultravioletten Lichtfilters von Change an.

Etwas umfassender berichtet E. Kirchhof[147]) über die Anwendung der Analysen-Quarzlampe im Gummilaboratorium. Von den anorganischen Substanzen der Gummiindustrie spielt in der neueren Mischungstechnik das Zinkoxyd eine große Rolle. Die Ungleichheit der Handelssorten ist auf die verschiedene Kornfeinheit und Reinheit zurückzuführen, die ihrerseits eng mit der Herstellungsweise der Sorten verknüpft sind. Unter der Lampe kommen diese Unterschiede in der verschiedenen Fluoreszenzfarbe der diversen Zinkweißsorten zum Ausdruck, indem reinere und stärker geglühte Sorten ein helleres Licht ausstrahlen als unreine oder schwächer geglühte. Aber auch Lithopone, Zinksulfid und andere mineralische Zusätze sind durch charakteristische Fluoreszenzfarben ausgezeichnet. Die erwähnten Erscheinungen können auch mikroskopisch mit filtriertem ultravioletten Licht untersucht werden[148]). Es zeigt sich bei Zinkoxyd, daß die stark phosphoreszierenden Teilchen meist zugleich die gröberen, lange oder stark geglühten sind, ebenso wie die unreineren Sorten dieses Füllstoffes diese Eigenschaft in erhöhtem Maße aufweisen. Bei Magnesit läßt sich eine Untersuchungsmethode anwenden, die wir auch bei histologischen Untersuchungen angewandt haben, d. i. das Anfärben mit fluoreszierenden Farbstoffen. Die verschiedene chemische Beschaffenheit der Teilchen von Magnesiumkarbonat läßt sich durch Behandlung derselben mit einer ätherischen Lösung von Eosin unter dem Mikroskop nachweisen, indem sich die schwach kalzinierten Anteile besonders schön anfärben. Eine andere Unterscheidungsmöglichkeit beruht auf der Herstellung eines Präparates mit Hilfe von Eugenol als Dispersionsmittel.

Von den organischen Verbindungen erscheinen für den Gummitechniker die Fluoreszenzfarben der organischen Beschleuniger von Wichtigkeit. Es leuchten:

Vulkazit CA (Diphenylthioharnstoff)	wachsgelb
Vulkazit D (Diphenylguanidin)	rötlich-violett
Vulkazit 1000 (Ortho-Toluylguanidin)	stark bläulich-violett
Stearinsäure	violett-blauweiß

Die S-haltigen Beschleuniger Vulkazit P und Thiuram sind ebenso wie Schwefel selbst hellbraun, während Captax (Mercaptobenzothiazol) orange wie Goldschwefel erscheint. Aber auch Antioxydants (Alterungsschutzmittel) lassen sich uviolanalytisch leicht nachweisen, z. B. Agerite, das im festen Zustande blaugrün fluoresziert, während eine benzolische Lösung desselben violette Fluoreszenz zeigt.

Während die diversen Rohgummisorten in blaugrauen bis violettgrauen matten Tönen erscheinen, verursachen gewisse Zusätze mit starker Fluoreszenz, z. B. Zeresin, Vaseline, weißer Faktis, Beschleuniger, eine mehr oder weniger intensive charakteristische Fluoreszenz der damit hergestellten Mischungen, so daß man eine bestimmte Mischung hieraus leicht unter der Lampe unterscheiden kann. Da die verschiedenen Rohgummisorten sich durch ihren Acetonextrakt unterscheiden, so war zu erwarten, daß gewisse Bestandteile charakteristische Fluoreszenzen ergeben würden, was auch der Fall war. Zusammenfassend meint F. Kirchhof, daß die Analysen-Quarzlampe im Gummilaboratorium in erster Linie zur raschen qualitativen Prüfung von Zusatzstoffen aller Art, die sich äußerlich wenig voneinander unterscheiden, sowie zur Kontrolle der Reinheit bestimmter Standardmarken solcher Zusatzstoffe Verwendung finden kann. In zweiter Linie gibt sie die Möglichkeit an die Hand, bei einer Reihe von Mischungen mit charakteristischen Fluoreszenzfarben auf raschem Wege grobe Mischungsfehler aufzudecken. Drittens gibt sie ein Mittel an die Hand, Veränderungen, wie sie durch die natürliche oder künstliche Oxydation und Alterung des Kautschuks und gewisser Zusatzstoffe bewirkt werden, rasch zu erkennen und systematisch zu verfolgen.

Zuletzt haben R. Ditmar und W. Dietsch[149]) die längst bekannte Tatsache, daß die verschiedenen Substanzen im Lichte der Analysen-Quarzlampe verschiedene Fluoreszenzfarben emittieren, zur Feststellung des Staubmittels auf schwefelchlorürvulkanisierten dünnwandigen Gummiartikeln benutzt. Dieselben Verfasser[150]) suchten weiter festzustellen, ob man aus der Fluoreszenz der Beschleuniger im filtrierten Quarzlicht einen Rückschluß auf die in Vulkanisaten vorhandenen Beschleuniger ziehen kann. Sie untersuchten zunächst eine Anzahl der bekanntesten Vulkanisationsbeschleuniger allein und dann mit Mischungen mit hellem Hever-Crêpes-Rohgummi ohne alle Beimengungen, wie Schwefel und Zusätze. Aus den Tabellen geht hervor, daß einzelne Beschleuniger, A Bayer, TR Bayer, 470 Bayer und Accelerateur BB, sowohl für sich wie in Mischung mit Crêpes-Gummi eine sehr charakteristische Fluoreszenz zeigen. Dadurch ermöglicht sich, zusammen mit den bestehenden Methoden, eine sichere Identifizierung der Beschleuniger, wenn auch das Quarzlicht als alleiniges Identifizierungsmittel nicht zu empfehlen ist. In verschiedenen Vulkanisaten geben die Beschleuniger wieder andere, aber auch oft charakteristische Fluoreszenzen.

d) Lack- und Farben-Industrie

Für die Farben- und Lack-Industrie kommt hauptsächlich die Untersuchung der Rohmaterialien in Betracht; das sind die

Lösungsmittel: Öle, Harze, Trockenstoffe und Farben. K. Schmidinger[151]) hat als erster die Fluoreszenz der in Betracht kommenden 55 verschiedenen Lösungsmittel untersucht. Die Unterschiede in den Farbtönen der Fluoreszenzfarben sind nur verhältnismäßig geringfügig. Lediglich hinsichtlich der Farbintensität treten einige Lösungsmittel etwas hervor. So leuchtet Benzylalkohol ziemlich stark violett, Glyzerin ziemlich stark violettblau, Lackbenzin ziemlich stark milchig violettblau, Vaselinöl stark milchig blauviolett und Tetralin ziemlich stark milchig himmelblau. Die gleiche Ähnlichkeit in den Fluoreszenzfarben zeigt sich bei den Ölen, über die im Abschnitt V schon gesprochen wurde.

Die Harze wurden sowohl von K. Schmidinger als auch von H. Wolff und W. Toeldte[152]) untersucht. Die Zusammenstellung von Schmidinger ist deshalb vielleicht weniger brauchbar, weil er die Proben in ganzen Stücken untersucht. Er bemerkt allerdings dazu, daß bei dem größten Teil der Harze eine frische Bruchfläche viel lebhafter fluoresziert als die der Luft ausgesetzten Außenflächen. H. Wolff und W. Toeldte betrachten nicht nur die Harze in Form von Stücken, sondern auch in Pulverform, in ihrer Lösung in Butylacetat und schließlich im Abdampfrückstand von Lösungen. Die Erscheinungen waren bei den gepulverten Harzen aus verschiedenen Gründen weit besser zu beobachten als bei den Stücken. Bei den Lösungen wurde die Oberflächenfluoreszenz untersucht. Die mitgeteilte Tabelle zeigt, daß die Farbenskala der Fluoreszenzerscheinungen bei den Harzen nicht allzu reich ist. Wo ein helles Aufleuchten auftritt, ist die Fluoreszenzfarbe gewöhnlich blau. Auch sonst dominiert die blaue Farbe, sei es, daß sie einmal mehr rotstichig und ein andermal mehr grünstichig ist. Ausnahmen bilden eigentlich nur Schellack mit ausgesprochenem Orange, Bernstein mit deutlichem Grün und Guajakharz mit ausgesprochen violettem Aufleuchten. Von allen bisher untersuchten Harzen haben die Albertole die weitaus größte Leuchtkraft unter der Lampe, dann folgt Esterharz, Kalkharz und Kingokopal.

Interessant ist auch der gelegentliche Umschlag der Farbe in der Lösung, so beim Kolophonium und dem ihm chemisch nahestehenden Sandarak, wo das Blau des Pulvers bei der Lösung in Grün umschlägt. Die Tatsache, daß das Kolophonium gegenüber dem gehärteten Harz und dem Ester verhältnismäßig gering leuchtet, führte zu dem Versuch, die Änderung bzw. Steigerung der Leuchtkraft bei der Neutralisation zu prüfen. In Lösung

zeigten alle Proben ein ziemlich stark blaues Licht, der Abdampfrückstand ergab aber folgendes Bild: Es leuchtete

a)	Kolophonium		bläulichgrün
b)	„	halb neutralisiert	grünlicher, etwas heller
c)	„	fast neutralisiert	noch grünlicher, matt
d)	„	bei Alkaliüberschuß	noch grünlicher, matt

Es lag nahe, auch zur Untersuchung der Harze die Kapillaranalyse anzuwenden. In seiner Monographie „Die natürlichen Harze“ berichtet H. Wolf[157]), daß die Kombination von Kapillaranalyse und Fluoreszenzanalyse in vielen Fällen sehr gute Hinweise gibt, wenn auch bei Harzgemischen, bei deren Untersuchung ja in erster Linie derartige Methoden in Frage kommen, sich kaum jemals eine Zone findet, die die charakteristische Fluoreszenzfarbe einer Komponente zeigt. Wohl aber sind in den verschiedenen Zonen Entmischungserscheinungen vorhanden, so daß das eine oder andere Harz überwiegt und seine Fluoreszenzfarbe mehr zur Geltung kommt. Für die weitere Forschung werden die in dem erwähnten Buche angegebenen Zonenbeschreibungen in der Dunkelbeleuchtung von 66 reinen Harzen oder Gemischen eine Grundlage bilden.

Zu den Harzen gehören auch der echte fossile Bernstein und seine Imitationen. G. Kostka[158]) hat als Unterscheidungsmittel hierbei die Analysen-Quarzlampe benutzt. Echter Bernstein (Succinit) zeigt eine lebhaft gelbgrüne bis weißbläuliche Fluoreszenz, die auch bei Preßbernstein (Ambroid), wenn auch schwächer, zu beobachten ist. Das Aufleuchten der getrübten und gewolkten Stellen von Succinit ist auf deren physikalische Struktureigentümlichkeit zurückzuführen. Synthetische Kunstharze vom Typus der härtbaren Phenol-Formaldehydkondensationsprodukte (Resite) fluoreszieren nicht. Synthetische Kunstharze, die als Resite charakterisiert sind, lassen sich von Harnstoff-Formaldehydkondensationsprodukten (Ureiten) durch ihr verschiedenes Durchlässigkeitsvermögen für ultraviolette Strahlen scharf unterscheiden. Hält man in den Strahlengang des filtrierten ultravioletten Lichtes eine klare, durchsichtige Platte eines Phenol-Formaldehydkunstharzes, so leuchtet ein daruntergebrachtes Bernsteinstück nicht mehr auf, weil Resit sämtliche die Fluoreszenz anregenden Strahlen absorbiert. Vertauscht man die Resitplatte mit einer Platte aus glasklarem, farblosem Ureit, so ist die Fluoreszenz des Bernsteins sofort und nur wenig abgeschwächt sichtbar. Die Fluoreszenz-Erscheinungen von Kunststoffen aus Kasein und Zellulosederivaten (Galalith, Sicalite, Ergolith, Celluloid, Cellon) lassen sich auf die aus den Naturprodukten gewonnenen Ausgangsstoffe zurückführen.

Es sind also in einfacher Weise Kunstharze von echtem Bernstein mit Hilfe der Lumineszenzprobe zu unterscheiden. Über die Untersuchung chemisch hergestellter Kunststoffe hat ferner H. Wiesenthal[159]) kurz berichtet.

Mit der Möglichkeit der Beurteilung anorganischer Farbstoffe im Dunkelfelde der Analysen-Quarzlampe haben sich sowohl K. Schmidinger als auch A. Eibner, L. Widenmayer und Ad. Stois[153]) beschäftigt. Die bunten Farbstoffe leuchten meist unter der Lampe nicht auf, sondern erscheinen beinahe oder ganz schwarz, so z. B. Blei- oder Chromfarben. Eine Ausnahme macht hierbei das Bleiweiß. Verschnitte von reinem Chrom- oder Zinkgelb mit Spat sind erst bei sehr beträchtlichen Zusätzen zu erkennen, dagegen sind Bleimennige oder Zinnober von den als Zusatz verwendeten organischen Farbpigmenten deutlich verschieden. Interessant gestaltet sich dagegen die Diagnostik der weißen Farbstoffe. Hier scheint die Analysen-Quarzlampe wirklich analytische Dienste leisten zu können. Das tief violettblau fluoreszierende Titanweiß extra XP ist z. B. mit einem Blick von Bleiweiß (rosa-hellbraun), Zinkweiß (lebhaft gelbgrünlich) oder Lithopone (grauviolett bis violettbraun, je nach Siegelmarke) zu unterscheiden. Auch die Beobachtung Robls[40]) hinsichtlich des Verhaltens der Lithopone wurde bestätigt, und zwar derart, daß die Unterscheidung zwischen lichtechten und lichtunechten Handelssorten möglich zu werden scheint. Soweit bis jetzt erkennbar, leuchten lichtechte Lithopone unter der Lampe nicht auf; lichtunechte zeigen mehr oder weniger starke Fluoreszenz. Der Wichtigkeit dieser Frage wegen seien die Lumineszenz-Erscheinungen der Handelslithopone aus den reichhaltigen Tabellen von Eibner und Mitarbeitern herausgegriffen:

Handelslithopone 1912 bis 1914

Lithopon S 1 fluoresziert fahlgelb, violettstichig
Lithopon S 2 fluoresziert fahlgelb, violettstichig
Lithopon S 3 fluoresziert fahlgelb, violettstichig
Lithopon B 1 erscheint violettbraun
Lithopon B 2 erscheint grüngrau
Lithopon G erscheint bräunlich-gelb, Stich nach Orange
Lithopon A fluoresziert hellweiß-leuchtend
Lithopon (0,02 Prozent $PbSO_4$) fluoresziert weiß, Stich bräunlichrot
Lithopon (thalliumfrei, ungeglüht) erscheint violettbraun
Lithopon Eibner aus Chlorzink mit Mz ger. erscheint orangegelb
Lithopon Eibner aus Zinksulfat mit Mz ger. erscheint braunviolett (dunkel)

Die Verfasser ziehen aus ihren Arbeiten den Schluß, daß die vorläufigen Ergebnisse diejenigen weißen Farbstoffe als in Mischung mit bunten als ungefährlich erkennen lassen, die, wie Bleiweiß, unter der Lampe dunkel erscheinen; und andererseits diejenigen als gefährlich, die darin aufleuchten.

H. Wolff und W. Toeldte[154]) haben ferner Lacke und Anstriche untersucht, die jedoch keine charakteristischen Unterschiede zeigen. Dagegen sind Sikkative und die Art der Trocknung von wesentlichem Einfluß auf die Fluoreszenz-Erscheinung. Untersuchungen derselben Verfasser[155]) von Leinöl, und zwar in Tropfen auf einer Tüpfelplatte, ergaben, daß es möglich ist, durch die Lampe Leinöl in einem Gemisch sicher zu erkennen und auch rohes Leinöl in einem Gemisch nachzuweisen.

Die Fluoreszenz von pflanzlichen Farbstoffen ist von L. Meunier und A. Bonnet[156]) untersucht. Wie im Abschnitt „Gerberei“ gesagt ist, haben die Verfasser die gelbe Fluoreszenz der Katechin-Gerbstoffe dem Fisetin zugeschrieben. Auf dieselbe Weise wurde die Fluoreszenzfähigkeit anderer pflanzlicher Farbstoffe untersucht. Morin aus dem Gelbholz, Querzitin aus der Querzitronrinde, Rhamnetin aus den persischen Gelbbeeren und Luteolin aus dem Wau weisen trotz ihrer nahen Verwandtschaft mit Fisetin keine Fluoreszenz auf. Wenn Fisetin acetyliert wird, so verschwindet die Fluoreszenz, nach dem Verseifen tritt sie wieder auf. — Auszüge aus Berberin enthaltenden Pflanzen, wie Berberitzenstrauch, Koptis, Kolombowurzeln, fluoreszieren gelb. Taucht man in einen wässerigen Auszug von Berberinchlorhydrat Filtrierpapier, Watte, Viskose oder Nitrozellulose, so zeigen diese Stoffe eine matte gelbe Fluoreszenz. Seide und Wolle nehmen eine lebhaft gelbe und Acetylzellulose eine lebhaft weiße Fluoreszenz an. Berberinchlorhydrat fällt nicht durch Brechweinstein bei Gegenwart von Natriumacetat und Kochsalz, die Flüssigkeit bleibt fluoreszierend. Es fällt aber mit Kaliumquecksilberjodid, wobei die Fällung und die überstehende Flüssigkeit inaktiv werden. Umgekehrt verhält sich Fisetin. — Die frischen Wurzeln von Onosma (Orcanette) fluoreszieren weiß, die von Orseille gleichfalls, wenn auch schwächer. Safran, Kurkuma, Kampescheholz und die verschiedenen Rothölzer sind inaktiv unter der Lampe, ebenso wie ihre Lösungen. Diese Beobachtungen werden die Charakterisierung der verschiedenen Farbextrakte, die im Handel sich nicht immer unter exakter Bezeichnung befinden, sehr erleichtern.

e) Silikat-Industrie

Bei Prüfung der Raumbeständigkeit der Hochofenschlacke, die auf Schottermaterial für Straßenbau und Gleisbettung verarbeitet werden soll, scheint die Betrachtung im filtrierten ultravioletten Licht von entscheidender Bedeutung zu werden. Nach R. Grün und G. Kunze[160]) und besonders A. Guttmann[161]) lassen sich die ultravioletten Strahlen zur Unterscheidung beständiger und un-

beständiger Schlacken verwenden. Beständige Schlacken zeigen im ultravioletten Licht auf frischen Bruchflächen einheitlich dunkelviolette oder hellviolette Fluoreszenz. Liegt Verwitterung vor, so treten auf der alten Bruchfläche gelbweiße Flecke auf einheitlichem Grunde auf. Zum Selbstzerfall neigende oder gemischte Schlacken weisen — auch auf frischer Bruchfläche — zahlreiche größere und kleinere, manchmal zu Nestern vereinigte, speisgelb glänzende oder rot- oder zimtbraune Flecke und Punkte auf hell- oder dunkelviolettem Grunde auf. Hellviolette, stark glänzende Punkte auf dunklem Grunde rühren von Reflexionserscheinungen des ultravioletten Lichtes her und sind kein Kennzeichen für Unbeständigkeit, ebensowenig das Auftreten von gelben oder braunen Punkten in geringer Zahl und winziger Abbildung, die sich gleichmäßig über das ganze Stück verteilen. Durch mikroskopische Untersuchung wurde nachgewiesen, daß die gelbweiß oder zimtbraun aufleuchtenden Punkte dem γ-Bikalziumsilikat entsprechen.

Untersuchungen von Verwitterungserscheinungen von Gesteinen wurden von A. Schmölzer[164]) praktisch an der Stephanskirche in Wien ausgeführt. Man kann das Grobgefüge des Steins erkennen, wenn man das Gesteinsmaterial mit wässriger Fluoreszeinlösung oder mit Mineralölen tränkt. Bei Beobachtung der Bruchfläche im Ultraviolettlicht erscheint der durchtränkte Teil hell fluoreszierend gegenüber den übrigen dunklen, von der Flüssigkeit noch nicht durchtränkten Teilen. Die Porosität und der Frischheitsgrad des Gesteins, sowie im Gestein vorhandene Klüfte, Spalten und Glimmerschichten können so recht gut beobachtet werden. Anderseits kann der Eindringungsgrad von im Straßenbau verwendeten Bitumen, Emulsionen von solchen und anderen Bindemitteln, von Steinhärtepräparaten, die evtl. vorher mit Fluoreszein gefärbt sind, im Gestein festgestellt werden.

O. Krause[162]) kündigt an, daß er die Analysen-Quarzlampe bei keramischen Untersuchungen benutzen will. Vorläufig erwähnt er, daß sich besonders schön die Einflüsse der Ofengase auf Glasuren und Scherben beobachten lassen.

Nachdem sich herausgestellt hat, daß manche im Handel vorhandenen Augenschutzgläser für ultraviolette Strahlen keinen besonderen Schutz bieten, ist es wichtig, in der Analysen-Quarzlampe ein schnelles Mittel zur Untersuchung der Wirksamkeit solcher Gläser zu haben. Legt man auf den Boden des Beobachtungsraumes der Lampe ein weißes Papier und hält die Gläser zwischen Filter und Papier, so muß ein Schatten entstehen. Je dunkler der Schatten ist, je weniger ultraviolettes Licht wird von den Augengläsern durchgelassen. L. Bloch[163]) bestimmt mit Hilfe einer Schwärzungsskala die Schwächungszahl.

f) Brennstoff-Industrie

Die schon erwähnte starke Fluoreszenz der Petroleumdestillate legt natürlich den Gedanken nahe, auch andere Brennstoffe auf diese Weise zu untersuchen. Nach M. Wittich[165]) zeigen die Urteere aus estländischem, mandschurischem Ölschiefer und estländischem Diktyonemaschiefer und ihre Destillate im Lichte der Quarzlampe Fluoreszenz-Erscheinungen, die bei der Untersuchung der Schwelprodukte nützliche Hinweise über Herkunft, Arbeitsverfahren, Reinigung usw. geben können. von Skopnik[166]) gibt an, daß man in Straßenbau-Laboratorien die Quarzlampen-Analyse für den qualitativen Nachweis des Bitumens heranziehen kann.

g) Zucker-Industrie

Im Abschnitt „Lebensmittelchemie“ wird erwähnt, daß sich Zuckerarten unter der Lampe wenig unterscheiden. Trotzdem hat H. Lundén[167]) versucht, das filtrierte ultraviolette Licht zur Qualitätsbeurteilung von Handelsprodukten heranzuziehen. Er untersucht zuerst die festen Produkte und dann die Lösungen. Reiner Zucker (Aschengehalt kleiner als 0,003%) reflektiert, ohne selektive Absorption und ohne Fluoreszenz, das einfallende Licht, im Lichte der Quecksilberlampe erscheint er deshalb dunkelviolett. Einmischen von gefärbten, nicht fluoreszierenden Stoffen macht die Farbe dunkler. Unreiner Zucker, Rohzucker usw. fluoresziert in gelbem Lichte, weniger gefärbter Zucker, z. B. Meliszucker (Aschengehalt 0,01%), erscheint beinahe weiß, noch besserer Zucker wird etwas violett, und das um so mehr, je reiner er ist. Durch Mischung von Produkten mit bekanntem Gehalt an Verunreinigungen kann man also Muster mit stufenweise gesteigertem Gehalt an Farbe herstellen; diese Muster stellen eine Skala dar, die sich vorzüglich zu Qualitätsbestimmungen von festen Produkten, besonders der reineren (in bezug auf Farbe), verwenden läßt. Diese Methode ist sehr empfindlich, Unterschiede, welche 0,001% Aschengehalt entsprechen, sind leicht zu erkennen, und der Unterschied im Aussehen zwischen z. B. raffiniertem Rohzucker, „Weißzucker“ (Aschengehalt 0,05%) ist ganz bedeutend. Zusatz von blauen Farbstoffen haben wenig Einfluß auf das Aussehen im ultravioletten Licht.

Nach einem Referat von O. Spengler[168]) konnten diese Versuche nicht bestätigt werden. Quantitative Messungen der Lumi-

neszenz von Zucker und Zuckerfabrikprodukten sollen nach Sandera[169]) mittels eines von ihm angegebenen Apparates ausführbar sein.

h) Seidenraupenzucht

Auf Grund einer Arbeit von A. Policard und A. Paillot[170]) will man die Analysen-Quarzlampe auch in der Seidenraupenzucht benutzen. Wenn eine Seidenraupe den Kokon zu spinnen beginnt, so erstrahlen bestimmte Teile des Körpers in einem gelben fluoreszierenden Licht. Die Erscheinung der Fluoreszenz ist an das Blut gebunden, denn ein mit der Pipette entnommenes Blut zeigt unter der Lampe eine sehr lebhafte Fluoreszenz. Die Fluoreszenz des Blutes findet sich bei allen Rassen der Seidenraupe. Sie ist nicht abhängig von der Qualität der Nahrung und sie erscheint nur in einem gewissen Stadium des Larvenlebens. Sie verschwindet vollständig nach Beendigung des Kokons. Eine schlechte Ernährung oder eine Krankheit sollen die Fluoreszenz erheblich beeinflussen, so daß kranke Raupen nicht fluoreszieren. — Das Studium der Fluoreszenz kann also einen Aufschluß geben über den physiologischen Zustand innerhalb des Tieres und kann dem Seidenraupenzüchter[171]) einen Hinweis geben, der ihm gestattet, kranke Tiere von der Zucht auszuschließen, wodurch die beste Leistung eines Seidenraupenbetriebes erzielt werden kann.

VIII. Biologie und Medizin

Die Beobachtung einer geringen Fluoreszenz gewisser tierischer Gewebe oder Organe ist ziemlich alten Datums. Schon Helmholtz[172]) erwähnt die Fluoreszenz der Linse des Wirbeltierauges, die Brewster (Philos. Mag. 1867) konstatiert hätte. Später hat Hess an den Augen von Insekten und Krebsen[173]) und am Tapetum lucidum der Säugetiere[174]) Fluoreszenz-Erscheinungen beschrieben. Auch Köhler[175]) erwähnt bei seinen Versuchen, Strahlen kurzer Wellenlänge anzuwenden, beiläufig die Fluoreszenz gewisser Gewebe. Unter gewöhnlichen Umständen sind aber auch hier diese Leuchterscheinungen nur schwierig faßbar, weil das emittierte Licht durch das zurückgestrahlte Licht verdeckt wird. Durch Bestrahlung mit unsichtbarem, filtriertem ultravioletten Licht von möglichst langer Wellenlänge hat man aber die Aussicht, daß die emittierten Strahlen, die ja immer eine größere Wellenlänge haben, in das sichtbare Gebiet fallen.

Die ersten Forscher, die sich nach den grundlegenden Arbeiten von Wood (1903) und H. Lehmann (1910) mit Lumineszenz-Erscheinungen beschäftigten, waren mehr Physiker und Chemiker als Biologen. So erwähnt Goldstein[176]) neben seinen Untersuchungen

von wohl definierten Verbindungen nur nebenbei die Lumineszenz-Erscheinungen der Haut, der Nägel, der Augen, und Kowalski[177]), der die Lehmannsche apparative Anordnung benutzt, weist ebenfalls schon hin auf die merkwürdigen Leuchterscheinungen, die von der Haut, vom Muskelfleisch, von pflanzlichen Rinden und gewissen Mikroben gegeben werden.

Der erste Forscher, der sich nur mit der Fluoreszenz von tierischem Gewebe befaßt hat, ist H. Stübel[178]), der auf Veranlassung von H. Lehmann mit dessen Apparatur die neue Methode auf die Biologie anwandte. Er zeigte, daß alle tierischen Zellen und Gewebe die Eigenschaft haben, im filtrierten ultravioletten Licht zu lumineszieren. Nur die Anwesenheit von Pigment oder von Hämoglobin und Hämoglobinderivaten beeinträchtigt diese Erscheinung oder hebt sie auf. So heben sich lokale Pigmentanhäufungen sehr deutlich ab. Je pigmentärmer eine Hautpartie ist, um so heller ist das Fluoreszenzlicht, das sie ausstrahlt. Pigmentierte Haare fluoreszieren nicht; während sich einzelne dazwischen befindliche weiße Haare deutlich als stark blauweiß leuchtende Fäden abheben. Ebenso zeigt das Pigment des Auges nicht die geringste Fluoreszenz. Was für die Pigmente des Menschen gilt, gilt in derselben Weise auch für alle bis jetzt untersuchten Pigmente der verschiedensten Tiere.

Bakterien fluoreszieren je nach der Art in verschiedener Farbe und verschiedener Intensität, so daß man Bakterienkolonien und Bakterienrasen sehr gut im Fluoreszenzlicht unterscheiden kann. Unter dem Mikroskop kann man die Fluoreszenz kleinerer Ansammlungen von Bakterien wahrnehmen, ebenso wie die Fluoreszenz der verschiedensten Protozoen. An größeren Formen erkennt man dabei nicht nur die Umrisse des nur durch sein eigenes Fluoreszenzlicht sichtbaren Tieres, sondern man kann auch Einzelheiten, z. B. die Nahrungsvakuolen eines Paramaeciums mit aller Deutlichkeit erkennen. Ja, zuweilen unterscheidet man einzelne Organe deutlicher im Fluoreszenzlicht als bei gewöhnlicher Beleuchtung. H. Stübel stellt dann die Fluoreszenz-Erscheinungen einer Anzahl verschiedener Tierformen zusammen, und zwar von der Weinbergschnecke, dem Flußkrebs, der Plötze, dem Wasserfrosch und dem Kaninchen. Der Verfasser hebt dabei besonders hervor, daß einer der wichtigsten Faktoren, der die Farbe beeinflußt, in der ein Organ fluoresziert, sein Hämoglobingehalt ist. Je mehr Hämoglobin oder hämoglobinhaltiges Blut ein Gewebe enthält, um so mehr geht seine Fluoreszenzfarbe aus dem Weiß bzw. Blauweiß oder Grünweiß ins Gelb und Braun über. Die Muskeln, die ja bei den Wirbeltieren ihre Farbe einem dem Hämoglobin sehr

nahe stehenden Farbstoff verdanken, liefern uns hierfür ein gutes Beispiel. Strahlend hellblau fluoresziert die Muskulatur des Krebses, etwas weniger die des Frosches, während Vögel- und Säugetiermuskeln oft dunkelbraunrot fluoreszieren. So lassen sich im Fluoreszenzlicht auch rote und weiße Muskeln beim Huhn und beim Kaninchen deutlich voneinander unterscheiden. Auch die Fluoreszenzfarbe der drüsigen Organe ist vor allem durch ihren Hämoglobingehalt bedingt. Wichtig ist es fernerhin, die Gewebe in möglichst frischem Zustande zu untersuchen, da Bakterienwachstum und Fäulnis vor allem die Farbe des Fluoreszenzlichtes verändert. Bei beginnender Fäulnis zeigen normalerweise blau fluoreszierende Körper ein mehr grünliches Licht.

Die Intensität, mit der ein Gewebe Fluoreszenzlicht ausstrahlt, ist im wesentlichen durch seine Struktur bestimmt. Je dichter, wasserfreier, fester ein Gewebe ist, je weniger mit Flüssigkeit gefüllte Hohlräume es einschließt, um so stärker ist auch seine Fluoreszenz. So leuchtet ein vertrocknetes Gewebe stärker als frisches, Faszien und Sehnen leuchten heller als der Muskel, noch heller leuchtet der Knochen, vor allem die Substantia compacta. Diese Erscheinung zeigt sich mit besonderer Deutlichkeit bei der Beobachtung der Fluoreszenz am Menschen: Viel stärker als die Haut fluoreszieren die Nägel und die Haare, sofern sie nicht pigmentiert sind, am stärksten aber die Zähne, die ein sehr intensives weißes Licht ausstrahlen. Auch Fettgewebe fluoresziert stark.

Besonders bunte Bilder zeigen Gallensteine. Reine Cholesterinsteine fluoreszieren gelbgrün, Beimengungen von Gallenfarbstoffen können in allen Farben, von Rot bis zum Violett, fluoreszieren. Harnstoff und Harnsäure fluoreszieren überhaupt nicht. Ein besonderes Interesse beansprucht die Fluoreszenz des Gewebes des Auges. Sklera und Hornhaut des menschlichen Auges leuchten im filtrierten ultravioletten Licht hellblau, die Iris hebt sich als nicht fluoreszierender dunkler Ring ab, und in der Pupille gewahrt man die Linse als stark blauweiß leuchtenden Körper. An Tieraugen sieht man des weiteren, daß die Netzhaut ein schwach gelbliches Fluoreszenzlicht ausstrahlt. Das Tapetum lucidum fluoresziert grünlich, je nach der Tierart in verschiedener Nuance und Intensität. Die Linse ist das am stärksten fluoreszierende Organ des gesamten Körpers. In Einklang mit der intensiven Fluoreszenz steht das Vermögen der Linse, in hohem Maße ultraviolettes Licht zu absorbieren, ebenso wie eine starke Pigmentierung der Haut und auch das Blut stark absorbierend wirken und mit Recht als Schutzwirkung des Körpers zu gelten haben.

Eine diagnostische Verwendung der neuen Methode konnte aber auch in der Medizin erst eintreten, als durch die handliche Konstruktion der Hanauer Analysen-Quarzlampe ein bequemes Arbeiten ermöglicht war. Fast gleichzeitig haben sowohl Ph. Keller[179]) als auch S. Bommer[180]) ihre Arbeiten über Hautuntersuchungen im gefilterten Quarzlicht veröffentlicht. Ph. Keller hat die sog. Kromayer-Quarzlampe benutzt, die bereits wie eine Handlaterne gestaltet ist und sich wegen der vorhandenen Wasserkühlung ohne Gefahr in die Nähe jeder beliebigen Hautstelle bringen läßt. Durch Einsetzen einer Scheibe aus Blau-Uviolglas, die im strömenden Kühlwasser vor übermäßiger Erwärmung geschützt wurde, wurde das Quarzlicht gefiltert. Wenn Ph. Keller behauptet, daß die Analysen-Quarzlampe für solche Hautuntersuchungen nicht geeignet sei, weil sie nur die Beobachtung kleinerer Gegenstände gestatte, so kann man diesem Übelstand sofort abhelfen, wenn man, wie im Kapitel „Methodik“ schon geschildert wurde, an der Hinterwand der Lampe das dunkle Filter zur Beobachtung des Brenners auch durch ein Schwarzglasfilter ersetzt. Allerdings läßt sich mit der etwas größeren Analysen-Quarzlampe der Körper nicht ableuchten, aber es kann doch ein ziemlich großes Feld bestrahlt werden. Von der Quarzlampen-Gesellschaft wird jetzt ein Diagnose-Ansatz zur künstlichen Höhensonne geliefert, der dasselbe Filterglas enthält und die gleichen Beobachtungen ermöglicht.

Jeder, der einmal nackte Körper unter der künstlichen Höhensonne gesehen hat, kennt die leichenartige, bleiche, grünviolette Verfärbung der Haut. Filtert man das Quarzlicht, so zeigt die normale Haut eine bläulich-weiße Fluoreszenz. Überall da, wo die Hornschicht in genügender Dicke vorhanden ist oder sich in abnormem Zustand befindet, wird die Fluoreszenz deutlich wahrnehmbar. Vor allem leuchten die Nägel stark weißlich.

Bei der Bestrahlung des Gesichtes fällt auf, daß die meisten Personen in den mittleren Gesichtspartien — aber auch an anderen Hautstellen — reichlich Pigmentflecke erkennen lassen. Im filtrierten ultravioletten Licht haben viel mehr Menschen Sommersprossen als bei Tageslicht. Die Augenlinse fluoresziert ebenfalls. Wenn man in den Strahlengang der Lampe hineinblickt — natürlich der durch das Filter geschützten Lampe —, so bemerkt man einen seltsamen, fremdartigen Nebelschleier vor den Augen, der daher rührt, daß die Linse und der Glaskörper des Auges als Eiweißkörper ihrerseits fluoreszieren, also Licht aussenden, das die Organnerven als unbestimmten hellen Nebel empfinden.

Die Zähne leuchten intensiv weiß (siehe Tafel), aber nur die echten Zähne, während falsche Zähne in der Zahnreihe als dunkle Lücke erscheinen. Der weiße Belag auf den Zähnen älterer Leute fluoresziert rot. Wie A. A. Hymans van den Bergh und Hyman[181]) gefunden haben, rührt diese rote Fluoreszenz von einem Porphyrin-Gehalt her. Da Porphyrin durch Kalziumsalze stark adsorbiert wird, sei es verständlich, weshalb es durch die Kalziumsalze des Zahnsteins festgehalten wird. Schlechte Zähne sind häufig ganz von einer rot fluoreszierenden Schicht überzogen. Außerdem zeigt der Zungenrücken öfters rote Fluoreszenz, häufiger dann in seinem hinteren Abschnitt, während der vordere Teil der Zunge meist, aber nicht immer, frei bleibt.

Die Haare fluoreszieren meist nicht, sondern sind stumpf in verschiedenen Farben mit Ausnahme einiger weißer Haare, die etwas fluoreszieren. Die Haare der Achselhöhle fluoreszieren häufig ausgesprochen violett bis lila, mitunter auch leuchtend orange, offenbar je nach der Beschaffenheit des Achselhöhlenschweißes.

Pathologische Veränderungen zeigen sich entweder in einer Aufhebung der normalen Hautfluoreszenz oder im Auftreten neuer Fluoreszenz-Erscheinungen. Besonders zwei Gruppen werden sich zur Untersuchung im gefilterten Quarzlicht eignen, das sind die Pigmentanomalien und die Dermatosen, die eine Abnormität des Verhornungsprozesses nach sich ziehen. Schuppen leuchten mehr oder minder stark weiß, wobei zwischen Psoriasisschuppen, die kreidig weiß leuchten, und Hyperkeratosen, die emailliert silbern weiß erscheinen, ein Unterschied gemacht werden kann. Kopfschuppen sind weiß, Nissen heben sich grauweiß leuchtend deutlich von den Haaren ab. Kleine Abszesse, wie z. B. bei Akne, fluoreszieren leicht gelbgrünlich. Über Einzelheiten und über die Frage, wie diese Lumineszenz-Erscheinungen zur Aufdeckung dermatologischer Besonderheiten führen können, berichten die erwähnten Arbeiten von Ph. Keller und S. Bommer.

Die Klinik der Kindermikrosporie wurde nach Ph. Keller[182]) durch Verwendung des filtrierten ultravioletten Lichtes sehr bereichert. Es handelt sich hier um die von Margot und Devèze[183]) zuerst beschriebene Tatsache, daß Haare, die mit Mikrosporen oder Trichophytonsporen durchsetzt sind, in einer ganz eigentümlichen Weise hellgrün fluoreszieren, so daß man Herde sogar von kleinstem Umfang ohne weiteres erkennen kann. Für die Aufdeckung der Ausdehnung einer Epidermis und damit für ihre Beherrschung ist die Verwendung dieses Lichtes also von größter Bedeutung.

Im Gegensatz zu den erwähnten Autoren ist H. Fuhs[184]) etwas skeptischer. Nach ihm hat sich ein irgendwie diagnostisch verwertbarer Zusammenhang zwischen gewissen Hautaffektionen und den ihnen eigenen Fluoreszenz-Erscheinungen — bei der Kürze der Beobachtungszeit — bisher nicht ergeben [siehe ferner Nogier[219]), J. Meyer und Saidmann[220]), Rorburgh[221]), H. Goodmann[222]) und H. Lewin[223])].

In einer dritten Arbeit berichtet S. Bommer[185]) über Fluoreszenz-Erscheinungen an inneren Organen. Verfasser meint, daß zusammen mit der spezifischen Fluoreszenz der einzelnen Gewebe so unter Umständen eine größere Klarheit in der Differenzierung erreicht werden kann, was z. B. für die Präparation der Halsorgane, für die Aufsuchung und Verfolgung von Gefäßen und Nerven, die blauweiß und gelblich-weiß aufleuchten, von Wert sein dürfte. Aus der Arbeit, in der zuerst die Fluoreszenz der inneren Organe beschrieben wird und dann Hinweise auf pathologische Veränderungen gegeben werden, seien folgende Angaben erwähnt. Die Knochen fluoreszieren weiß bis gelblich-weiß, Knorpel zeigt eine bläulich-weiße Fluoreszenz, und zwar ist die Farbe des Knorpels je nach dem Alter des Individuums verschieden: bei Erwachsenen bläulich-weiß, beim 1jährigen Kinde rein intensiv blau. Bindegewebe leuchtet dort, wo es zu makroskopisch stärker in Erscheinung tretenden Zügen und Schichten angeordnet ist, intensiv bläulich-weiß. Außerdem zeichnen sich die Gefäßwände, die serösen Häute, die Bronchien durch eine mehr oder weniger starke blauweiße Fluoreszenz aus, wobei die Intensität und der Farbenton sich auch hier nach dem Alter des untersuchten Individuums richtet.

Die Gehirnhäute fluoreszieren ebenfalls intensiv bläulich-weiß. Das Gehirn selbst zeigt verschiedene Leuchterscheinungen. Die Hirnrinde ist gelb gefärbt, die weiße Gehirnsubstanz fluoresziert weißlich mit leichter Rosatönung, die Stammganglien haben eine mehr graugelbe, teilweise auch rötlich-gelbe Farbe. Graugelb ist auch das Kleinhirn gefärbt. C. J. van Ledden-Hulsebosch[277]) berichtet von der Untersuchung von Gehirnschnitten durch einen Anatomen einer Irrenanstalt. Dabei war eine Differenzierung zwischen Perzeptions- und Emissionszentren wahrzunehmen, wodurch die Klassifikation einiger Schlingen ermöglicht wurde, von denen noch nichts bekannt war.

Die Zungenschleimhaut hat eine grauweiße bis gelbweiße Farbe. Auf die eigenartige orangefarbige Fluoreszenz, die man in der Mitte des Zungenrückens bisweilen sehen kann, ist oben schon hin-

gewiesen. Die Skelettmuskulatur ist dunkelbraun bis schwarzbraun gefärbt und zeigt keinerlei Fluoreszenz, während z. B. die Skelettmuskulatur des Kaninchens ziemlich stark grünlich-gelb fluoresziert.

Auffallende Färbungen bieten im Filterlicht die drüsigen Organe des menschlichen Körpers. Die Schilddrüse leuchtet im rötlichgrauen Farbton, während die Karotisdrüse auf dem Durchschnitt ausgesprochen rot fluoresziert. Die Bauchspeicheldrüse hat eine bräunlich-gelbe Farbe von geringer Leuchtkraft, der Querschnitt des Hodens erscheint im dunklen Graurot. Die Leber fluoresziert auf dem Durchschnitt intensiv gelblich-grün bis bräunlich-gelb. Kontrastreiche Bilder erhält man auch bei der Betrachtung des Herzens im Filterlicht.

In getrocknetem Zustande nimmt die Fluoreszenz der einzelnen Gewebe häufig eine größere Intensität an, mitunter findet aber auch ein Wechsel in der Fluoreszenzfarbe statt.

So wichtig diese erste Übersicht von S. Bommer ist, so sehr wäre es zu wünschen, daß solche Untersuchungen auf Fluoreszenz-Erscheinungen auch mikroskopisch ausgeführt werden. Es scheint so, als ob gerade für die Histologie sich ein weites Feld der Tätigkeit eröffnet.

Die erwähnte gelblich-weiße Fluoreszenz der Knochen konnte C. J. van Ledden-Hulsebosch[277]) benutzen, um die Frage zu lösen, ob dreißig Jahrhundert alte Knochen, die in einem Hünengrab gefunden worden waren, von beerdigten oder von verbrannten Leichen herrührten. Es ergab sich, daß bloß beerdigte und nicht durch Feuer angegriffene Knochen noch zu leuchten imstande sind, während die Fähigkeit zum Lumineszieren bei Knochen, die großer Hitze ausgesetzt waren, verschwindet.

Im Abschnitt über Anwendung von Lumineszenz-Erscheinungen auf technische Probleme war schon mitgeteilt, daß die Methode für den Seidenraupenzüchter vielleicht von Bedeutung werden wird. Anknüpfend daran mag eine histologische Arbeit von J. Turchini und J. Millot[186]) über Fluoreszenz bei Spinndrüsen und gewissen Elementen im Blut der Spinnen Erwähnung finden. Die Verfasser führten ihre Untersuchungen an einer Anzahl von Spinnen aus, die in der Zahl ihrer Spinndrüsen schwankten. Es ergab sich, daß die ausgeschiedenen Fäden bei Spinnen aller Gattungen eine bläuliche Fluoreszenz hatten. Die Mehrzahl der Drüsen hatte eine sehr reine blaue Fluoreszenz. Die großen Drüsen der Pholziden dagegen und die Ampulle der ampullären Drüsen bei allen Spinnen hatten eine intensive türkisfarbene Fluoreszenz. Die tubulären Drüsen der weiblichen Kreuzspinnen, die im gewöhnlichen Lichte

eine bräunliche Farbe haben, besitzen im Woodschen Lichte eine sehr bleiche gelbliche Fluoreszenz. Die noch nicht in Funktion begriffenen Drüsen aller Spinnen besitzen fast gar keine Fluoreszenz. Das filtrierte ultraviolette Licht bestätigt also die Unterschiede der verschiedenen Drüsenabschnitte, die durch die morphologische Untersuchung aufgestellt worden sind. Beim Blut bestimmt die mehr oder weniger große Anzahl der Leukozyten die Fluoreszenz. Die Verfasser unterscheiden zwei Arten von verschieden leuchtenden Leukozyten: durchsichtige Leukozyten mit schwächerer Fluoreszenz und granuläre Leukozyten, die stärker leuchten. Bei diesen ist der Kern immer dunkel.

Die von Hoppe-Seyler zuerst entdeckte Fluoreszenz des Hämatoporphyrins, die schon im Abschnitt über organische Verbindungen erwähnt war, mußte natürlich die Biologen anregen, die Lumineszenz-Methode zur Erforschung der Naturgeschichte tierischer Porphyrine zu benutzen. Daß die Fluoreszenz ausschließlich mit ultravioletten Strahlen hervorgerufen werden kann, haben zuerst Ch. Dhéré und S. Sobolewski[200]) gezeigt. In der Folgezeit verließ man sich nicht darauf, die Fluoreszenz nur visuell festzustellen, sondern legte vielmehr die Fluoreszenzspektren fest (van der Bom[71]), Ch. Dhéré und Mitarbeiter[72–74]). Dadurch, daß eine rote Fluoreszenz abgesehen von den Porphyrinen im tierischen Organismus kaum vorkommt, war es verhältnismäßig nicht so schwierig, den Porphyrin-Nachweis mit filtriertem ultravioletten Licht in den verschiedensten Objekten zu führen. Auf die rote Fluoreszenz der Eierschalen hat zuerst Sorby[201]) hingewiesen. E. Derrien[187]) gelang es außerdem das Porphyrin im Skelett junger Säugetiere, und zwar im Ossifikationsbereich, nachzuweisen. Die Amnionflüssigkeit der Schafe zeigt eine sehr deutliche rote Fluoreszenz. Das zugrunde liegende Porphyrin wurde spektroskopisch mit dem Koproporphyrin H. Fischers identifiziert. Porphyrin mikrobiologischen Ursprungs findet sich im Munde verschiedener Menschen und ist auf Mikrobentätigkeit zurückzuführen, die aus Hämoglobin Porphyrin produzieren. E. Derrien und J. Turchini[188–190]) finden, daß die Harderschе Drüse der Ratten lebhafte rote Fluoreszenz zeigt, die auf Porphyrin zurückzuführen ist. Die bei zahlreichen anderen Vertebraten vorkommenden Harderschen Drüsen zeigen keine Fluoreszenz. Ebenso wurde weiter eine sehr schöne rote Fluoreszenz bei den Kielen der Federn junger Tauben und bei den Stacheln von Igeln festgestellt. Schließlich hat A. Policard[202]) angegeben. daß man in den nekrotischen Herden gewisser Tumoren (Sarkome) eine rote Fluoreszenz beobachten kann, die von Hämatoporphyrin herrührt. Ch. Dhéré

und Chr. Baumeler[203]) weisen ein Porphyrin in der Haut der Schnecke Arion empiricorum nach, während H. Stübel[178]) schon früher glaubte, Porphyrin durch Lumineszenz in der Haut des Regenwurms festgestellt zu haben, was aber von R. Heller[204]) bestritten wurde. E. Derrien[205]) benutzt die Fluoreszenz für die Auffindung von parasitischen Würmern beim Igel und Schwein und für andere anatomisch-histologische Arbeiten[206–207]). Bei seinen Untersuchungen über den Porphyrin- und Blutfarbstoffwechsel der Hefezelle hat R. M. Mayer[208]) mit Hilfe filtrierten ultravioletten Lichtes die Primärsynthese des Koproporphyrins durch die Hefezelle selbst beweisen können.

Zum Nachweis des Porphyrins im Blut und Blutserum geben A. A. Hymans van den Bergh und A. J. Hyman[209]) Arbeitsvorschriften. Wichtig ist die Fluoreszenzmethode weiter zum Nachweis des Porphyrins im Urin [Hausmann[210]), H. Langecker[211])] bei Bleivergiftungen und anderen Krankheiten [R. Fabre und Simonnet[212–214])].

R. Fabre[192]) verabreichte einem Kaninchen 12 Tage lang täglich 1 g Sulfonal. Danach enthielt die Gallenblase eine am Tageslicht fast farblose Flüssigkeit, die unter der Lampe rot fluoreszierte. A. Policard und A. Leulier[193]) können nach Einnahme von 0,5 g Sulfonal im Harn einer gesunden Person das Harn-Hämatoporphyrin und das ebenfalls vorhandene Urobilin durch Fluoreszenz nachweisen. Die salzsaure Lösung des aus dem normalen Harn stammenden Hämatoporphyrin zeigt eine leicht rosafarbene Fluoreszenz, während die salzsaure Lösung aus dem Sulfonalharn eine intensiv rosarote Fluoreszenz aufweist. Das Urobilin wird aus der salzsauren Lösung mit Chloroform isoliert. Nach Zusatz von Zinkacetat tritt die bekannte grüne Fluoreszenz unter der Lampe besonders deutlich auf. Spektrophotometrisch wurden die Kurven der Intensität durch R. Fabre[85]) und E. Bayle, R. Fabre und H. George[86]) aufgenommen. Das Intensitätsmaximum der ätherischen, alkoholischen Lösung und das der Harderschen Drüse selbst lag bei 6350 Å.

Die Ergebnisse dieser neuen Porphyrin-Forschung haben schließlich M. Borst und H. Königsdörffer jr.[215]) in einer sehr wertvollen, ausführlichen Monographie der „Untersuchungen über Porphyrie mit besonderer Berücksichtigung der Porphyria congenita“ zusammengefaßt. Bei der Reichhaltigkeit des Materials, das hier zugleich mit farbigen Abbildungen geboten wird, kann an dieser Stelle auf ein weiteres Eingehen dieses interessanten Forschungsgebietes verzichtet werden.

Es liegt natürlich nahe, die neue Methode zum Nachweis von Blutspuren für forensische Zwecke heranzuziehen, was zuerst R. Heller[204]) und R. Golonsko[293]) empfohlen haben. Die rote Fluoreszenz ist, abgesehen vom Chlorophyll und den Porphyrinen, sehr selten. Man darf aber trotzdem jede rote Fluoreszenz nicht ohne weiteres auf tierische Porphyrine beziehen, sondern muß mindestens die spektroskopische Untersuchung ausführen. Irrtümer können durch die Möglichkeit von pflanzlichen Symbiosen bei den Wirbellosen und die Gegenwart von Nahrungsresten im Verdauungskanal unterlaufen. Daß Porphyrine auch bakteriellen Ursprungs sein können, war schon erwähnt. Mit Berücksichtigung dieser Einschränkung haben wir versucht, die rote Fluoreszenz zum Nachweis von Blut zu benutzen. Wenn man zu Blut, mit oder ohne Zusatz von Zitrat, etwa die gleiche Menge konzentrierte Schwefelsäure setzt, dann erkennt man nach der Verdünnung mit Wasser die rote Fluoreszenz noch bei einer Verdünnung von 0,0002 ccm Blut auf 5 ccm Wasser. Setzt man dieser Lösung Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zu, so nimmt die rote Fluoreszenz beträchtlich zu. Auch in einer verdünnten Blutlösung läßt sich noch die Hämatoporphyrin-Fluoreszenz erzeugen. Von einer Blutlösung (1:1000) lieferten noch 0,5 ccm, mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und dann alkalisch gemacht, eine deutlich sichtbare Reaktion.

Von anderen Arbeiten im Gebiete der Biologie seien noch folgende erwähnt: A. Policard[194]) wendet die Fluoreszenzphänomene auf die Histologie des menschlichen Ovariums an, J. Turchini[216]) untersucht die Erscheinungen an den Tentakeln von Anemonia sulcata, Heliactis bellis, Calliactis effoeta und Actinia equina. Schöne Fluoreszenz zeigen die „roten Bänder“ des Echinus acutus. Eine gelbe Fluoreszenz tritt bei Antedon und violette bei den Kalkplättchen der Seesterne und Holothurien auf. P. R. Peacock[217]) macht quantitative Angaben über Gewebsreaktionen bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht und O. Duboscq und J. Turchini[197]) über die Fluoreszenz der tegumentären Wundstellen der Squilla mantis Rond. Bei seinen Untersuchungen von tierischen und pflanzlichen Geweben hat E. Newton Harvey[195–196]) die lichterzeugenden Stoffe der Leuchttiere und die Fluoreszenz und Hemmung der Leuchtfähigkeit der Ctenophoren untersucht.

Eine Zusammenstellung biologischer Arbeiten auf diesem Spezialgebiet findet sich auch in dem Buche von A. C. Guillaume[218]) „Les radiations lumineuses en physiologie et en thérapeutique“.

Die Differenzierung von Bakterienkulturen mit filtriertem ultravioletten Licht wurde zuerst von Arloing, Policard und Langeron[198]) versucht, die aber nur grobe Fluoreszenz-Unterschiede angeben. Unabhängig davon fanden R. Gassul und A. Zolkovic[199]), daß jede belichtete Bakterienart in ganz charakteristischer Farbe und Intensität aufleuchtete. Um die Fluoreszenz des Glases der Petrischale oder des Nährmediums auszuschalten, wurden die Bakterien mit der Platinöse vom Nährboden in dicken Tropfen auf etwas angefeuchtetes weißes Filtrierpapier, das in kreisrunder Form in einer Petrischale sich befand, gebracht. Nach Verweilen dieser beschickten Petrischalen im Wärmeschrank wurden die trockenen Testobjekte unter der Lampe untersucht. Wie die Tabellen zeigen, fluoreszierte das Bacterium paratyphi

Tabelle 1

Bakterienart	Nährboden	Fluoreszenzfarbe
Bact. paratyphi A . . .	Fleischpepton Agar (bas.)	Hellgelb mit einem Stich ins Violett
„ „ B . . .	dgl.	Graugelb
„ „ N_1 . . .	„	Cremefarben mit grünlichem Schimmer
„ „ N_2 . . .	„	Hellgelb
„ dysenteriae Flexner .	„	Blasse Cremefarbe, etwas gelb
„ typhi abd.	„	Blasse Cremefarbe, ähnlich dem B. dys. Flexner
„ coli	„	Gelbweiß
„ dysenteriae Shiga .	„	Weiß mit hellblauem Schimmer
„ faecale arom. . . .	„	Leuchtend gelb mit einem Stich ins Grüne

Nr. 1 heller als Bac. paratyphi Nr. 2, Bact. paratyphi B hatte unter der Lampe eine gelbe Farbe, Bact. paratyphi A hatte eine etwas hellere Farbe. Bac. dysent. Shiga hatte eine deutliche, von dem Flexnerschen Typus leicht zu unterscheidende Fluoreszenzfarbe usw. (siehe Tabelle 1).

Die bei Tageslicht cremefarbenen säurefesten Bazillengruppen wiesen, wie Tabelle 2 zeigt, verschiedene rosafarbene Fluoreszenznuancen auf:

Tabelle 2

Bakterienart	Nährboden	Fluoreszenzfarbe
Bact. tuberc. hum. . . .	Kartoffel in 6proz. Glyzerin	Gelblich-rosa
„ leprae (Kedrowsky) .	dgl.	Blaß rosa
„ tuberc. avium . . .	„	Zartes Hellrosa
„ smegmae	„	Leuchtend rosa
„ Rabinowitsch . . .	„	Rosa-cremefarben

Die in den Fluoreszenzfarben zu vergleichenden Kulturstämme müssen gleichen Alters und auf gleichem Nährboden gewachsen sein. Auch bei pigmenterzeugenden Bakterien (B. prodigiosus, B. pyocyan., Sarcina lutea u. a.) wurden deutliche Fluoreszenz-Unterschiede gefunden. So fluoresziert Bact. Tobler I rosarot mit Ziegelfarbenton, Bact. Grassberger II gewinnt die Farbe eines satten Dunkelrots, Bact. leprae (Duval) ist ockerfarben.

Einige Schimmelpilze ergaben violette Fluoreszenzfarbe, die bei Bakterien nie gefunden wurde. Bei der Besprechung der animalischen Lebensmittel wird darauf hingewiesen werden, daß Schimmelpilze auch in anderer Farbe als violett fluoreszieren können. Dort wird auch angegeben, welch große Bedeutung die neue Methode bei der Untersuchung der Fische auf Frischezustand bekommen wird.

IX. Lebensmittelchemie

Wenn vorher gesagt war, daß die Verwendung des filtrierten ultravioletten Lichtes häufig nur als Vorprobe angesehen werden kann, so trifft dies — von wenigen Ausnahmen abgesehen — besonders in der Lebensmittelchemie wenigstens vorläufig zu. Eine erste zusammenfassende Übersicht über das ganze Gebiet hat G. Popp[225]) gegeben und in Frankreich J. Volmar[226]). Auf Grund solcher Vorstudien, die sich verstreut auch in anderen Arbeiten[227]) finden, wird es Aufgabe der Lebensmittelchemiker sein, die Untersuchung einzelner Teilgebiete methodisch durchzuführen. In der folgenden Zusammenstellung wird in der Hauptsache auf G. Popps grundlegende Untersuchungen Bezug genommen.

1. Animalische Nahrungsmittel

Muskelfleisch bleibt unter der Lampe rot, dagegen leuchten Knorpel und Sehnen stark bläulich. Bei der Untersuchung von Würsten wird mit Hilfe der Quarzlampe festgestellt werden können, ob darin viel Faselfleisch, Flechsen und Sehnen zur Verarbeitung kamen. Fleischextrakt sieht im Bereich der Lampe hellgelbbräunlich aus, während Hefeextrakte grau erscheinen. Bei der Wichtigkeit, die die Lumineszenz-Erscheinungen für die Histologie besitzen, wird aus solchen Untersuchungen auch ein Vorteil für die Untersuchung der animalischen Nahrungsmittel erstehen.

Daß Schimmelpilze deutlich fluoreszieren, ist von verschiedenen Forschern erwähnt worden. Popp berichtet, daß, wenn Fleisch anfängt zu verderben, es manchmal einen mehr oder weniger intensiven violetten Schimmer annimmt, doch sind die Beobachtungen in dieser Beziehung sehr wechselnd gewesen und noch nicht verwertbar.

Viel wichtiger scheint es uns, die neue Methode auf den Frischezustand der Fische anzuwenden. Schon dem Laien ist es bekannt, daß Seefische, vor allem Heringe, dann Seelachs, Dorsch, Schellfisch, am wenigsten Goldbarsch, im Dunkeln zu leuchten anfangen, wenn sie nicht mehr ganz frisch sind. Es ließ sich voraussagen, daß unter der Lampe ein Leuchten viel eher als im Dunkeln wahrzunehmen sein mußte. Wir haben Seefische und Flußfische untersucht. Von diesen Untersuchungen, die noch nicht abgeschlossen sind, sei folgendes erwähnt: Schleien zeigten einen Tag nach dem Schlachten beim Aufbewahren im Keller ein intensives dunkelviolettes Leuchten auf der ganzen Oberfläche, ohne daß ein Verderben durch den Geruch bemerkbar war. Bei längerem Lagern traten grün und auch rot fluoreszierende Stellen auf. Schleien, die auf Eis gelegt waren, zeigten die Erscheinungen erst am dritten Tage. Seelachs, der angeblich acht Tage vorher gefangen war, zeigte eine bläulich-weiße Fluoreszenz der Schuppen nach einem halben Tage, wobei auch die Farbe des Fleisches von Gelb in Weiß überging. Diese Untersuchungen sind deshalb von großer Wichtigkeit, weil bei der Ankunft der Fischdampfer der kontrollierende Tierarzt oder Nahrungsmittelchemiker vor dem Abtransport der Fische ins Festland begutachten muß, ob die Fische frisch sind. Eine bakteriologische oder chemische Untersuchung kommt dabei gar nicht in Betracht, weil sie zu viel Zeit kosten würde. Hier kann vorläufig nur eine Untersuchung mit der Analysen-Quarzlampe aushelfen. Es sollen Versuche im Fischereihafen selbst in größerem Maße aufgenommen werden.

2. Konservierungsmittel

Nach G. Popp sieht Borsäure unter der Lampe gelb-bräunlich, Benzoesäure hellbraun aus. Der geringe zur Verwendung kommende Prozentsatz von diesen Konservierungsmitteln macht sich in der Fleischware nicht bemerkbar. J. Volmar gibt an, daß Benzoesäure blau und Salizylsäure violett leuchten, die Salze intensiver als die freien Säuren. Abrastol muß erst zerlegt werden in β-Naphthol und Kalziumsulfat, damit man in alkalischer Lösung die blaue Lumineszenz von β-Naphthol nachweisen kann.

3. Fette und Öle

Wenn bei der Besprechung der organischen Verbindungen gesagt war, daß es nötig sein würde, sich auf kleine Teilgebiete zu beschränken und dort messend vorzugehen, so ist man dieser Forderung auf dem Gebiete der Fette und Öle schon etwas nachgekommen. Abgesehen von einigen Untersuchungen allgemeinerer

Art hat man sich mit drei Fettarten besonders beschäftigt, und zwar mit der Butter, dem Schmalz und den Olivenölen.

Butter erscheint nach M. Haitinger, H. Jörg und V. Reich[247]) und H. P. Stadler[248]) unter der Lampe kanariengelb, dünne Schichten sind deutlich gelb. Margarinesorten hatten stets bläuliche Lumineszenz. Die ausgelassenen Fette zeigen diesen Unterschied noch deutlicher, aber geringe Zusätze von Margarine in Butter lassen sich auf diese Weise nicht immer erkennen. Besser kommt man zum Ziel, wenn man die Fette in Äther oder Petroläther löst. Reine Butterlösungen fluoreszierten gar nicht oder kaum schwach gelblich, während alle Margarinesorten so stark bläulich leuchteten, daß noch etwa 15%ige Zusätze zu Butter erkennbar wurden, besonders wenn man reine Butterlösungen als Vergleich heranzieht. Die blaue Fluoreszenz der Margarine rührt nicht von zugesetztem Sesamöl her. Die Probe soll nicht von der dem Lichte ausgesetzten Oberfläche, sondern aus dem Innern des Stückes genommen werden, weil die Butter unter dem Einfluß des Lichtes verändert wird, wie auch O. Gerngross und M. Schulz[231]) nachgewiesen haben. Sie wird oberflächlich gelbgrau und namentlich an den Kanten bläulich schimmernd. M. Haitinger und Mitarbeiter veröffentlichen eine Tabelle von Fluoreszenzfarben der Butter und einer Anzahl künstlicher Speisefette sowie von 10%igen Verschnitten mit Butter sowohl direkt in der Substanz als auch in Petrolätherlösung.

Über die Ursachen der Lumineszenz von Schweineschmalz ist ein endgültiges Urteil noch nicht zu fällen. Schweinefett an sich fluoresziert fast nicht und ist stets diffus getrübt. Es erscheint unter der Lampe schwach gelblich, das Schmalz vom Bauchfett etwas lichter als jenes vom Rückenfett. In dünnen Schichten ist es grau, in Petrolätherlösung auf weißer Unterlage lichtgrau trüb. Ein Zusatz von 10% Cottonöl gibt ihm einen bläulichen Schimmer und läßt es in dünnen Schichten und in der Petrolätherlösung blau aufleuchten. Auch Sesam- oder Erdnußölzusätze sind bereits durch direkte Beobachtung an der blauen Fluoreszenz, ein Zusatz von Kokosfett erst in der Petrolätherlösung zu erkennen. Rindstalg läßt sich im Schweineschmalz nicht nachweisen [M. Haitinger, H. Jörg und V. Reich[247])]. F. Weiss[249]) empfiehlt zur Untersuchung eine Schmalzschicht von etwa 5 cm zu nehmen und neben der Fluoreszenz auch die Trübungserscheinungen zu beachten. In zwei Tabellen über selbstausgelassene, über holländische und amerikanische Schmalze gibt er reiches Material.

Besonders eingehend wurde nach der Ursache der starken Fluoreszenzerscheinungen bei einigen Hollandschmalzen geforscht. Nach E. Feder und L. Rath[229]) besteht bei Schmalzen, die im filtrierten ultravioletten Licht intensiv bläulich-violett schillernd fluoreszieren, der Verdacht, daß die Fette White grease oder Raffinationsprodukte von White grease sind. In einigen Fetten dieser Art konnten geringe Mengen von Paraffinen festgestellt werden. Nach neueren Untersuchungen scheint aber Paraffin entweder gar nicht oder wenigstens nicht allein die blaue Fluoreszenz zu bewirken. A van Raalte[228 u. 250]) glaubt nachgewiesen zu haben, daß in frischen Fetten ein Stoff vorhanden sei, der die Lumineszenz verhindert, der aber beim Raffinieren, besonders auch mit Schwefelsäure, zersetzt wird und dann das Leuchten ermöglicht. Der fragliche Stoff scheint durch Digitonin fällbar zu sein, denn ein nicht lumineszierendes White grease zeigte nach der Behandlung mit Digitonin eine deutlich blaue Lumineszenz. Es wird daraufhin die Hypothese aufgestellt, daß diese die Lumineszenz hemmende Substanz ein Vitamin sei. Auch die Untersuchungen von F. Weiss[249]) beweisen, daß die Ursache der blauen Fluoreszenz der Schmalze noch nicht aufgeklärt ist. Damit sich die auffälligen Fluoreszenzunterschiede bei der Beurteilung von Schmalz verwerten lassen, bringt er in einer Tabelle eine Übersicht der Erscheinungen, die bisher bei der Prüfung von Schmalz im filtrierten ultravioletten Licht beobachtet wurden. J. Grossfeld[251]) hat speziell noch nachgewiesen, daß die Fluoreszenz der Schmalze nicht mit der Höhe der Caprylsäurezahl parallel geht. Daß es vorläufig nicht angängig ist, aus der Lumineszenz von Schmalzen endgültige Folgerungen betreffs deren Art, Herkunft oder Herstellung zu ziehen, geht nach A. van Druten[252]) daraus hervor, daß ein ganz einwandfreies holländisches Schmalz, bei höchstens 60° im Wasserbad ausgelassen, unter der Lampe eine leuchtend blaue oder blauviolette Fluoreszenz zeigte.

Eine wichtige Schlußfolgerung der erwähnten Arbeiten scheint aber zu sein, daß die beschriebenen Fluoreszenzen von Fetten und Ölen sehr häufig gar keine spezifische Eigenschaft darstellen, sondern durch die Behandlungsweise bedingt werden. So leuchtete ein raffiniertes „Patent"-Rüböl im Gegensatz zum unbehandelten Rüböl. Rohes Leinöl lumineszierte nicht, ein erhitztes nur noch wenig gefärbtes Öl dagegen stark. Mit Schwefelsäure behandelte Butter leuchtete. Ebenso behandeltes Pferdefett und mit Fullererde behandeltes Hammelfett zeigen starke Lumineszenz.

Das Leuchten des Schmalzes kann durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf, Alkalicarbonat, Erdalkalihydroxyd, Tierkohle oder Fullererde hervorgerufen werden. Nach J. F. Carrière[253]) kann allerdings das Auftreten der Fluoreszenz bei Behandlung mit Fullererde durch kleine Mengen bituminöser Stoffe aus derselben verursacht sein. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Olivenöl, wo sie bisher am besten durchforscht wurden.

Bei Olivenölen scheint sich daher die Analysenlampe zur Beurteilung besonders zu bewähren. Bis vor einigen Jahrzehnten wurden Olivenöle geringerer Qualität, also z. B. Öle zweiter Pressung und die mit Schwefelkohlenstoff extrahierten Olivenpülpenöle, nur zu industriellen Zwecken verbraucht. Im Laufe der Jahre gelang es aber, diese Öle soweit zu reinigen, daß sie auch als Speiseöle in Betracht kamen. Es fehlte aber dem Chemiker die Möglichkeit, die Gegenwart dieser Öle in einer Mischung nachzuweisen. Nach den Arbeiten von Frehse[254]), A. Baud und Courtois[255—256]), von R. Marcille[257]) und R. Stratta und A. Mangini[258]) ist diese Unterscheidung unter der Analysenlampe möglich.

Jungfernöle (Olivenöle erster Pressung) zeigen eine gelbliche Fluoreszenz, während Extraktionsöle, raffinierte Olivenöle und auch die anderen Samenöle des Handels (Erdnußöl, Sesamöl u. a.) gewöhnlich eine violette Fluoreszenz zeigen. Dieses bläuliche Leuchten ist aber kein Kennzeichen bestimmter Ölsorten, sondern kann bei allen hervorgerufen werden und verschwindet bei längerer Belichtung im Sonnenlicht oder unter der Ultralampe. Von Oxydationsmitteln bewirkten Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, Brom keine wesentliche Veränderung des Verhaltens unter der Lampe, Jod eine grünliche, aber unbeständige Fluoreszenz, darauf Niederschlag und Braunfärbung. Benzoylperoxyd bewirkte eine leichte weißbläuliche, Hydrosulfit eine Verschärfung der natürlichen Orange-Fluoreszenz mit ziegelrotem Ton, Nitrobenzol und Nitrotoluol keine Änderung, während Nitronaphthalin jede Fluoreszenz zerstört, weshalb es auch als „Entscheinungsmittel" von Leuchtpetroleum verwendet wird. Da alle Olivenöle, die an der Luft der Oxydation anheimfallen, oder die erhitzt worden sind, eine violette Fluoreszenz zeigen, erklärt sich der Unterschied der Fluoreszenz der Jungfernöle von den raffinierten Ölen. Besonders Öle, die unter Druck raffiniert oder durch Extraktion gewonnen sind, haben die violette Lumineszenz. Deshalb zeigen die meisten anderen Pflanzenöle, wenn sie kalt bereitet wurden, keine violette Fluoreszenz: Sesamöl leichtgelblich, Mandelöl sehr gering gelb, Maisöl gelbgrün, Haselnußöl sehr schwach blau, Rizinusöl ziemlich deutlich blau, Nußöl gelblich, Pinienöl sehr leicht grünlich, Sojaöl matt

dunkelgrün, nach Behandlung mit Tierkohle nicht fluoreszierend, Sonnenblumenöl matt weißgelblich.

Ein besonderes Kennzeichen der rohen Olivenöle und der Jungfernöle ist ihr Gehalt an Chlorophyll. Chlorophyll fluoresziert, wie bei der Besprechung der organischen Verbindungen gezeigt wurde, feuerrot. Roh-Olivenöle und Jungfernöle zeigen nun das typische Chlorophyll-Fluoreszenzspektrum, und zwar eine rote Bande zwischen 665—671 mμ mit einem Maximum bei 660 mμ. Alle Jungfernöle zeigen diese rote Bande, sie ist eine charakteristische Konstante. Irgendein raffiniertes Öl zeigt die rote Bande nicht mehr. In Mischungen ist die rote Bande sichtbar bis 10% Jungfernöl. Nach der Intensität der roten Bande ist es möglich, quantitativ die Menge des Jungfernöles in einer Mischung mit raffiniertem Öl zu schätzen. Jungfernöl, das mit Schwefelkohlenstoff und Tierkohle behandelt und filtriert wurde und aus dem das Lösungsmittel durch Abdampfen entfernt wurde, gibt ein fast farbloses Öl, in dem die rote Bande verschwunden ist. Ein Olivenpülpe-Öl, hergestellt durch Extraktion, hat unabhängig von der Farbe der Fluoreszenz im Spektrum dieselbe charakteristische rote Bande, die aber bei der Raffinierung verschwindet. Man kann also folgern, daß die Bande für eine normale Komponente der Roh-Olivenöle charakteristisch ist, eine Komponente, die bei der Raffinierung verschwindet.

A. G. Nasini[259]) hat die Spektren von reinen Chlorophyll-Lösungen in raffinierten Olivenölen und die der Jungfernöle verglichen und kommt zu dem Ergebnis, daß, wenn man die natürlichen Pigmente, Karotin und Chlorophyll, in raffiniertem Olivenöl löst, man dann ein Öl erhält, das in seiner gelben Fluoreszenz und in seiner roten Fluoreszenzbande die charakteristischen Merkmale des Jungfernöles zeigt.

Diese Ergebnisse bei der Untersuchung der Lumineszenz der Olivenöle geben wichtige Hinweise für die Untersuchung anderer Öle. Es ist nur möglich, die Fluoreszenz von Fetten und Ölen zu untersuchen, wenn dabei auch die Art der Gewinnung, das Alter und die Behandlung (ob raffiniert oder nicht) in Betracht gezogen wird [siehe auch die Mitteilung des „Bureau of Standards“[233])]. Die Angaben von Fr. Croner[61]), von F. Kirchhof[147]) und zum Teil diejenigen von M. Haitinger, H. Jörg und V. Reich[247]) bedürfen deshalb einer Nachprüfung oder Ergänzung. Letztere Forscher kündigen aus diesem Grunde wohl auch eine spektrophotometrische Untersuchung verschiedener Pflanzenöle an.

Daß die einfache Beobachtung der Fluoreszenzfarbe mit dem Auge nicht genügend ist, hat A. Andant[234]) durch spektrophotographische Aufnahmen feststellen können. Paraffine und Öle, die unter denselben Bedingungen bestrahlt werden, können Fluoreszenzen besitzen, die dem Auge an Intensität und Färbung wenig verschieden erscheinen, deren Kurven der Fluoreszenzspektren aber Differenzen in der Intensität und Stellung zeigen. Es wurden verglichen ein natürliches Olivenöl mit Vaselinöl, ein kalt gepreßtes Rizinusöl mit einem Öl, das 100 Stunden mit Quarzquecksilberlicht bestrahlt war, und schließlich ein natürliches Olivenöl mit einem sog. Pulpa-Öl, wobei eine Zumischung von 5 bis 6% noch erkennbar war.

Mit der Untersuchung von Lebertran speziell hat sich H. Marcelet[235]) beschäftigt. Da das Leuchten sehr von der Unterlage abhängig ist, brachte er entweder Tropfen auf möglichst wenig fluoreszierendes Papier oder benutzte Glasplatten und einen aus Tierkohle hergestellten schwarzen Hintergrund und ließ die Proben langsam am Glase herunterlaufen. Die Fluoreszenz von 24 Proben verschiedenster Herkunft und Vorbehandlung war gelb bis kastanienbraun, bei dunklen Proben sah man deutlich eine prächtige Goldfarbe beim Herunterlaufen des Tropfens in dünner Schicht. Erhitzen auf 150 bis 200° veränderte die Fluoreszenz nicht, diese verschwand jedoch nach dem Hydrieren.

4. Milch- und Molkereiprodukte

Für das Gebiet der milchwirtschaftlichen Erzeugnisse hat zuerst K. Schützler[230]) die Verwendung der Quarzlampe erprobt. Entgegen der Annahme von G. Popp und von J. Volmar weist er nach, daß die Gelbfärbung der Milch nicht in direktem Zusammenhange mit dem Fettgehalt steht. Die gelbliche Färbung der Milch scheint demnach sowohl von dem Pflanzenfarbstoff als auch von dem Eiweiß selbst herzurühren. Butter leuchtet gelblich-weiß, nach Zerstören des Pflanzenfarbstoffes hatte das Butterfett das weiße Aussehen wie animalische Fette. Im Quark ließ sich ein Metallgehalt deutlich erkennen. Quark aus Magermilch, der einige Zeit bei Anwesenheit einiger Stücke Eisenblech säuerte, unterschied sich von einem völlig eisenfreien Produkt durch einen bläulich-violetten Schimmer. Bei der Wichtigkeit der Metallgehaltsfeststellung im Quark eröffnen sich nach dem Verfasser hier für die Verwendung der Quarzlampe große Perspektiven. Weiter wurden Käse untersucht. Während der Käseteig des jungen ungereiften Käses unter der Lampe matt gelbgefärbt erscheint, erhält derselbe mit zunehmender Reifung eine graublaue bis violette Tönung. Die Differenzierung der Farbtöne gibt ein Bild von der mehr oder minder guten Durcharbeitung des Teiges. Überraschend war die

außergewöhnlich intensive Fluoreszenz, die Schimmelpilze gaben. Diese Fluoreszenz war so stark, daß selbst winzige Kolonien in der Rindenschicht anderer Weichkäse, wie Limburger und Briekäse, an dem Aufblitzen derselben unter der Lampe festgestellt werden konnten. Diese Schimmelpilzflora liegt unter dem ultravioletten Licht wie ein leuchtendes Band um den nicht fluoreszierenden Innenteig. Besonders bei Roquefort und Gorgonzola ließ es sich sofort feststellen, wo noch lebende Schimmelpilze sich erhalten hatten, die sich durch hellgrüne Fluoreszenz zu erkennen gaben, während die abgestorbenen Pilze diese nicht zeigten. Eine falsche Reifung bei Camembert-Käse ließ sich ohne weiteres durch das teilweise vollständige Fehlen der fluoreszierenden Schimmelpilzdecke bestimmen.

Über die Fluoreszenz der Kuhmilch haben weiter O. Gerngross und M. Schulz[231]) berichtet. Frische Milch von Kuh, Schaf und Ziege zeigt eine starke gelbe Lumineszenz, Frauen-, Hunde-, Löwinnen-, Stuten- und Eselinnenmilch zeigen das gelbe Leuchten weit geringer oder leuchten blau. Der fluoreszierende Stoff geht bei der meiermäßigen Verarbeitung in die Magermilch oder Buttermilch und Molken über. Rahm und Butter enthalten ihn in geringerem Grade, auch die mit Wasser gewaschenen Proteine sind frei davon. Der Stoff ist nur wenig lipoidlöslich, oxydationsbeständig, in saurer und neutraler Lösung kochbeständig, aber nicht in alkalischer Lösung. Stärkerer Alkalizusatz läßt die gelbe Fluoreszenz verschwinden, bei schwachem Ansäuern tritt sie wieder auf. Direktes Sonnenlicht verwandelt die gelbe Fluoreszenz in Blau, diffuses Licht hat diese Wirkung erst in 20 bis 48 Stunden. Welcher der bekannten, im Milchserum vorkommenden Stoffe die Ursache der gelben Fluoreszenz sein könnte, konnte nicht festgestellt werden. Es wurde u. a. an Urobilin gedacht; doch ist die blaue Fluoreszenz der belichteten Molke nicht mit der des Harns identisch. Wir können diese Angaben von Gerngross bestätigen. Es ist bekannt, daß in der Milch verschiedener Tierarten in den ersten Wochen Urobilin vorhanden ist, daß der Urobilingehalt aber allmählich abnimmt und die Milch altmilchender Tiere urobilinfrei ist. Wir haben versucht, die Abnahme des Urobilingehaltes unter der Lampe zu verfolgen, aber vorläufig ohne Erfolg.

J. Volmar[226]), der, wie erwähnt, auch der Meinung ist, daß die Lumineszenz mit dem Fettgehalt zunähme, berichtet außerdem von dem interessanten Befund, daß Sahne nur in frischem Zustande stark gelb leuchtet, daß die Lumineszenz bei nicht ganz frischer Milch abnimmt und schließlich verschwindet. J. Spolverini[260–261]) hat neben anderen Nahrungsmitteln auch Milch mit ultraviolettem Licht bestrahlt und gezeigt, daß dadurch bei Milch von Kühen, Ziegen und Eselinnen charakteristische Fluoreszenzerscheinungen hervorgerufen werden, die für jede Art typisch sind und sich qualitativ und quantitativ auswirken. Referierend berichten schließlich über diese Milchuntersuchungen mit der Analysenlampe Kieferle[262]) und D. Migliacci[263]).

Die schon früher bekannte Fluoreszenz von Chlorophyll benutzt F. M. Litterscheid[232]) zur Untersuchung von Milchschmutz. Trocknes Milcheiweiß lumineszieren je nach dem Fettgehalt mehr oder weniger hell weißlich bis gelblich mit bläulichem Stich, Eiter schwach gelblich. Im Gegensatz dazu leuchten Gras, Heu, Blattreste als Bestandteile des trocknen Kuhkotes nicht oder doch nur an sehr wenigen kleinen Stellen grünlich-bläulich. Beim Bestreichen mit Zaponlack leuchten die trotz der Auslaugung und Auswaschung immer noch Chlorophyll enthaltenden vegetabilen Anteile sehr intensiv himbeerrot oder rosa bis rötlich-gelb, während Milchreste, Kaseinflocken und Eiter keine Veränderung erleiden. Wie P. W. Danckwortt und E. Pfau[68]) gezeigt haben, ist dazu Zaponlack nicht unbedingt nötig, da die Chlorophyll-Reaktion mit den meisten organischen Lösungsmitteln eintritt. Um die Probe vor Gericht vorweisen zu können, ist ein Lackieren des Milchfilters mit Zaponlack zu empfehlen.

5. Wein

Zur Untersuchung der Traubenweine auf Obstwein haben V. Reich und M. Haitinger[236]) und weiter F. M. Litterscheid[237]) die Analysen-Quarzlampe benutzt. Eine direkte Untersuchung unter der Lampe empfiehlt sich nicht, wenn auch reine weiße Traubenweine im Lichte dieser Lampe eine typisch weiße (nach Litterscheid eine opak-weiße, milchglasähnliche) Fluoreszenz aufweisen, reine Obstweine dagegen nur bräunlich trübe, alle Trauben-Rotweine durchweg dunkle Färbung zeigen. Um die Fluoreszenz schärfer hervortreten zu lassen, schütteln V. Reich und M. Haitinger die Weine mit Äther, Chloroform u. a. aus und prüfen diese Lösungen im ultravioletten Licht. Dies ist auch bei Rotwein anwendbar, da der Farbstoff nicht in die Ätherschicht übergeht. Bei Weißweinen und alkoholreichen Weinen empfiehlt es sich, um scharfe Trennung zwischen Wein und ätherischer Schicht zu erhalten, den Alkohol größtenteils durch Erwärmen im Wasserbade zu entfernen. Litterscheid schüttelt mit Amylalkohol aus. Bei den echten weißen Traubenweinen leuchtet die klare Amylalkoholschicht mehr oder weniger stark opak-weißlich oder weißlich-

grünlich, während bei allen bisher geprüften Apfel- und Birnenweinen die Amylalkoholschicht mehr oder weniger stark hell azurblau durchleuchtet erscheint. Mischungen von echten Weißweinen mit 25% Obstweinen waren an der deutlich bläulichen Lumineszenz (in der Durchsicht) gegenüber gleich behandelten echten weißen Traubenweinen herauszufinden. V. Reich und M. Haitinger haben schließlich die von P. W. Danckwortt und E. Pfau[75]) schon empfohlene Kapillarmethode herangezogen. Bei Traubenweinen ist der Streifen, soweit er eingetaucht war und etwas darüber hinaus, rosa bis gelb gefärbt, dann geht die Farbe in ein mattes Blauviolett über und wird an der oberen Hälfte gelb- bis graugrün. Bei Obstweinen ist der Streifen violett. Verschnitte halten die Mitte zwischen Obst- und Traubenweinen. K. Müller, E. Vogt und A. Raesch[238]) standen dieser neuen Untersuchungsmethode zuerst skeptisch gegenüber, da mit Eponit behandelte Trauben- und Obstweine, Rotweine und Schillerweine, weiße Hybridenweine, Tresterweine und Hefeweinzusatz sich nicht genau identifizieren lassen. Vielleicht bringt das neue Ausschüttlungsverfahren mit Amylalkohol oder Chloroform klarere Resultate.

J. Werder und C. Zäch[264]) unterscheiden Trockenbeerweine, die eine blaue Lumineszenz zeigen, von Naturweinen, die nicht lumineszieren. Vor der Untersuchung müssen die Weine mit Tierkohle (nicht mehr als 0,25 g auf 12 ccm Wein) entfärbt werden. Die Beurteilung der Intensität der Lumineszenz erfolgt durch Vergleich mit einer aus Glycerin hergestellten Skala. Typ 0 entspricht einem reinen Naturwein, Typ V einem reinen Trockenbeerwein. Bei Weinen von der Intensität III und höher kann mit Sicherheit auf einen Gehalt an Trockenbeerwein geschlossen werden. Dagegen wird zur Kontrolle der Griechenweine wie folgt Stellung genommen[265]): Griechische Weine reagieren alle gleich auf Quarzlampen, auch Samosweine. Es gibt aber auch verschiedene Sizilianer Weine, die in derselben Weise reagieren, was darauf zurückzuführen sein dürfte, daß verschiedentlich Trockenbeeren, die durch Föhnwetter entstanden sind, mitgepreßt wurden. Der Quarzlampenbeweis ist also durchbrochen, weil auch Natursüßweine dieselbe Quarzlampenreaktion zeigen.

Anschließend an ihre Studien über Trauben- und Obstwein haben M. Haitinger und V. Reich[240]) sich die Frage vorgelegt, welcher Teil der Frucht den Fluoreszenzerreger beherbergt. Sie kamen so zu einer Untersuchung von Obst im ultravioletten Licht. Nicht nur das Obst selbst wurde ganz oder geteilt unter die Lampe gelegt, sondern es wurden auch Abdrücke der Schnittfläche auf Filtrierpapier hergestellt, um so das Verhalten der Pflanzensäfte

zu studieren, und zwar wurden untersucht alle möglichen Obstsorten, viele verschiedene Traubensorten, die Wurzeln von der Karotte, der Petersilie, der Küchenzwiebel und der Milchsaft der Wolfsmilch (blauviolett) und der des Schöllkrautes (intensiv goldgelb). Die vorläufig nur mitgeteilten Beobachtungsergebnisse lassen noch eine weitere systematische Bearbeitung erwarten.

6. Essig

Nach Untersuchungen von H. Wüstenfeld und H. Kreipe[256]) zeigt der Spritessig im Licht der Hanauer Analysenquarzlampe charakteristische Lumineszenz-Erscheinungen, während die zu seiner Gewinnung dienenden, in der Mehrzahl der Essigfabriken gebräuchlichen Ausgangsstoffe der Maische selbst keine Leuchtwirkung hervorbringen. Es wird daraus gefolgert, daß die im fertigen Essig vorhandenen lumineszierenden Stoffe während des Essigsäureprozesses in den Bildnern als Produkte der im Zellinnern vor sich gehenden bakteriellen Tätigkeit gebildet und an den Essig abgegeben werden. Durch Zuhilfenahme der Ostwaldschen Farbtafeln und des Chromometers, sowie des Nephelometers wurden die verschiedenen Fabrikate mit einem Durchschnittsessig aus 414 Fabriken annähernd quantitativ verglichen.

7. Mehle

Von Mehlen zeigen nach G. Popp[225]) und übereinstimmend damit nach J. Volmar[226]) Weizen- und Roggenmehle eine deutliche bläuliche Lumineszenz, während Gerstenmehl mattweiß, Kartoffelmehl graubraun aussieht. Zumischungen von Gerstenmehl zu Weizenmehl und Roggenmehl lassen sich schon bei 10%igem Zusatz erkennen. Mehle von Hülsenfrüchten haben charakteristische Farben, Erbsenmehl rosa, Bohnenmehl bläulich-grün, so daß sich 2% Bohnenmehl in Weizenmehl gerade nachweisen lassen. Je feiner das Mehl ist, desto besser fluoresziert es. Die Teige zeigen die Lumineszenz des jeweils zur Herstellung gebrauchten Mehles, der Zusatz von Eimasse hebt das Lumineszieren des Weizenrohmaterials auf, und zwar liegt die Grenze bei etwa 2 Eiern auf 1 Pfund Weizenrohmaterial.

G. Capelli[241]) hat das filtrierte ultraviolette Licht (Woodsches Licht) zum Nachweis von Sojabohnenmehl in Getreidemehl benutzt. Im Woodschen Licht zeigt reines Sojamehl verschiedenster Herkunft eine glänzende gelbgrüne Färbung ohne Fluoreszenz, mit den verschiedensten Lösungsmitteln entfettetes Sojamehl eine kanariengelblich-grüne Färbung ohne Fluoreszenz; die Färbung des nicht entfetteten Sojamehls ist sehr viel stärker als die des

entfetteten. Das zur Zeit gesetzmäßig in Italien für die Bäckerei benutzte 82—84%ige Getreidemehl zeigt im Woodschen Licht perlmutterglänzende Schuppen mit starker violett-bläulicher Fluoreszenz. Mischungen von Getreidemehl und Sojamehl zeigen nun im Woodschen Licht, und zwar Mischungen mit 1 bis 4% Sojamehl, deutlich die Fluoreszenz des Getreidemehls, am stärksten bei fast reinem Getreidemehl; Mischungen von 5—10% Sojamehl ebenfalls noch die violette Färbung des Getreidemehls, die aber mit zunehmendem Gehalt an Sojamehl mehr und mehr abnimmt; bei 10% Sojamehl ist deutlich die gelbgrüne Färbung neben der violetten Fluoreszenz zu erkennen; bei Mischungen von 15% an aufwärts ist nur noch die gelbgrüne Färbung zu erkennen, die nun stufenweise mit ansteigendem Sojamehl wächst.

Weiter suchte derselbe Forscher[242]) fremde schädliche Unkrautsamen und mineralische Fremdsubstanzen im Getreidemehl unter der Lampe nachzuweisen. Erfolge wurden nur mit der Wicke erzielt, da deren entschälte Kerne in fleischorangeroter Fluoreszenz leuchten und sich das Wickenmehl im Getreidemehl schon bei einer Beimischung von 2% durch seine rötliche Fluoreszenz von der blauvioletten Farbe des Getreidemehls abhebt. Von mineralischen Beimengungen konnte nur Zinkoxyd auch durch sein rötlich-gelbes Leuchten schon bei einem Gehalt von 0,3% an festgestellt werden.

Es scheint interessant hinzuzufügen, daß nach F. Albrecht[243]) auch für Saatzuchtanstalten die Lampe ein neues wertvolles Hilfsmittel ist. Es hat sich gezeigt, daß man mit der Lampe aus Gersten, die scheinbar einheitlicher Art sind, mehrere an ihren Lumineszenzfarben unterscheidbare Unterarten ausscheiden kann. Diese nach den Farben grün, blau, violett getrennten Anteile besitzen verschiedene chemische Zusammensetzung und verschiedenes biologisches Verhalten (siehe weiter unter IX, 12).

8. Ei und Eiprodukte

Hühnereiweiß zeigt in flüssigem Zustande keine Lumineszenz, Hühnereigelb ist matt zitronengelb, Enteneigelb rotgelb. In getrocknetem Zustande leuchten Hühnereiweiß und namentlich Enteneiweiß deutlich mit gelblichem oder bläulichem Schimmer und unterscheiden sich dadurch wesentlich von Pflanzeneiweiß.

J. E. H. van Waegeningh und J. E. Heestermann[244]) wollen das Alter der Eier mittels der Ultraviolett-Fluoreszenz bestimmen. Sie bestätigen die Beobachtungen von Hesselink, daß alte und konservierte Eier sich von frischen durch die Fluoreszenz des Eiweißes im ultravioletten Licht unterscheiden. Diese Fluoreszenz fehlt bei frischen Eiern fast ganz und nimmt beim Lagern fortwährend zu. Das Alter der Eier läßt sich annähernd durch Vergleich der Fluoreszenzintensität mit der von Gelatinelösung bestimmen.

9. Kakao

Nach G. Popp zeigt Kakao im Ultraviolettlicht bei Schalenzusatz keine Besonderheiten. R. Wasicky[103]) fand aber im Fluoreszenzmikroskop, daß die Kakaobestandteile in verschiedenen blauen Farbnuancen fluoreszieren. In den Kakaoschalen finden sich jedoch weißliche, fast matte Teile, die einen kleinen Besatz von Schalen in Pulverkakao nachzuweisen gestatten.

10. Zuckerarten

Vom Bienenforschungsinstitut in Celle wurden uns zahlreiche Honigproben zur Untersuchung auf ihre Lumineszenz zur Verfügung gestellt. In Substanz und in Lösung ergaben sich keine brauchbaren Unterschiede. Bei der Kapillaranalyse erhielten wir einen Streifen, der bei den meisten Honigen hellbläulich fluoreszierte und oben mit einer weißen Zone abschloß. Diese hellaufleuchtende Zone zeigte nicht ein Kunsthonig und ein echter Honig, der aber eine untere, 2 cm lange intensiv gelbe Zone besaß. G. Orbán und J. Stitz[267]) sind der Meinung, daß es auf Grund der Lumineszenz schwer zu beurteilen ist, ob ein Honig oder ein Kunsthonig vorliegt. Dagegen soll die Lumineszenz sofort anzeigen, ob eine bestimmte Honigsorte verfälscht ist. Denn zwischen Honigsorte, Absorption und Lumineszenz besteht ein strenger Zusammenhang, der als wertvoller Anhaltspunkt bei der Bestimmung der Abstammung des Honigs verwertet werden kann. Wie die Verfasser die Lumineszenz und Absorption im Ultraviolett zum Vergleich der verschiedenen Honigsorten benutzt haben, ist im Abschnitt über „Quantitative Messungen“ erwähnt. Rohr- und Rübenzucker zeigen keine Lumineszenz, Milchzucker, Stärkezucker und Traubenzucker sehen rötlich aus. Stärkesirup leuchtet deutlich bläulich, dagegen Zuckersirup überhaupt nicht. Eine bläuliche Fluoreszenz einer Zuckerlösung, in der Früchte eingelegt sind, weist auf Anwesenheit von Stärkesirup hin. Süßstoff nimmt nach G. Popp unter der Lampe eine graue Farbe an. Nach J. Volmar leuchtet Saccharin weißlich, was schwer festzustellen ist, durch Natronlauge wird das Leuchten intensiv violett. Fruchtsäfte und Marmeladen sehen im Lampenbereich mißfarben aus.

11. Apfelkraut und Rübenkraut

Wässerige unfiltrierte Lösungen von reinem Apfelkraut bleiben nach F. M. Litterscheid[245]) lumineszenzleer, solche von sacharose-

haltigem Apfelkraut zeigen eine deutlich hellere braun-graue Färbung, von Rübenkraut eine schieferfarbene und Melassen verschiedene hellblau-graue Lumineszenzen. Handels-Stärkesirup leuchtet azurblau. Eine Unterscheidung ist also direkt nicht möglich. Auffallende typische und unter sich grundverschiedene, z. T. auch sehr kräftige Lumineszenzen zeigten aber die Kraute und Melassen, wenn man wenige Gramme auf einem Uhrglas mit einem Glasstab mit etwa der vierfachen Menge Bleiessig verrieb. Es zeigten:

reine Apfelkraute:	dunkelbraune Lumineszenz mit ockergelben leuchtenden Teilchen
sacharosehaltg. „ :	unreine ockergelbe Lumineszenz
Rübenkraut:	hellgrüne Lumineszenz
Melassen:	rötlichgraue Lumineszenz

Bei Zusatz eines Fällungsüberschusses von Bleiessig traten Farbänderungen auf. Es waren auf diese Weise im Apfelkraut ein Rübenkrautgehalt von 20 und 10% zu erkennen, nicht aber mit Sicherheit der Melassegehalt von 10%. Solche durch gelöste Metallsalze hervorgerufenen frischen und älteren Fällungen und Filtrate von solchen können nach Meinung des Verfassers auch noch bei der Untersuchung anderer Lebensmittel mit Hilfe der Analysen-Quarzlampe herangezogen werden.

12. Landwirtschaftliche Produkte

In ihrer Arbeit: „Über das Verhalten einiger landwirtschaftlicher Produkte im ultravioletten Licht“ geben M. Haitinger und V. Reich[268]) eine Übersicht dessen, worüber in diesem Kapitel der Lebensmittelchemie schon berichtet ist. Ebenfalls zusammenfassend untersucht C. von Wahl[269]) die Möglichkeit der Verwendung der ultravioletten Strahlen in der Futtermittelkontrolle, also bei Abfällen der Ölfabrikation, der Müllerei, Zuckerfabrikation, Stärkefabrikation, der Brennerei und Brauerei, Samen, tierischen Abfällen, Mischfutter und mineralischem Beifutter. Wenn er dabei zu dem Urteil kommt, daß die neue Methode kaum Aussicht auf ausgedehnte Verwendung in der Futtermittelkontrolle hat, so ist doch zu hoffen, daß, wenn Teilgebiete methodisch durchgeforscht werden, auch hier die Lumineszenz-Analyse sich bewähren wird. Das zeigen schon zwei Beispiele, in denen die Lampe Hilfe leistete, und zwar bei der Untersuchung von Gerstenschrot auf Wicken und beim schnellen Unterscheiden des gefällten, aus Knochen hergestellten phosphorsauren Kalks, der hell und blaufarbig leuchtete, von rein mineralischem Calciumphosphat, das dunkel ist und scheinbar nur violett reflektiert.

Zur Samenprüfung ist die Analysen-Quarzlampe außer von F. Albrecht[243]) auch von anderen Forschern angewendet worden. J. Tausz und H. Rumm[270]) unterzogen die Körner von Weizen, Mais, Gerste und Hafer der Betrachtung im filtrierten ultravioletten Licht. Am besten eignet sich die Methode zur Untersuchung der Weizenkörner. Dabei konnten vier verschiedene Farbstufungen festgestellt werden:

1. Intensive Blaufluoreszenz.
2. Schwache Blaufluoreszenz.
3. Nicht fluoreszierend (bräunliche Farbe).
4. Intensive Grünfluoreszenz.

Die Gruppe 4 machte etwa 25% aus. Die Körner waren etwas geschrumpft und kleiner als die blauleuchtenden Körner. Ein Unterschied im Wassergehalt zwischen grün und blau fluoreszierenden Weizenkörnern konnte nicht festgestellt werden. Bei längerer Lagerung verschwand die Grünfluoreszenz allmählich und ging in Blaufluoreszenz über. Ein sehr großes Material von Samen ist von G. Gentner[271]) bearbeitet worden, das im einzelnen nicht referiert werden kann. Es wurde nicht nur der Samen an sich betrachtet, sondern auch das Innere des Samens. Besonders bunt war das Bild von Fluoreszenzfarben bei den Leguminosensamen, wobei in manchen Fällen nicht nur verschiedene Arten der gleichen Gattung, sondern sogar Rassen der gleichen Art verschieden reagierten. Weiter wurden Samen auf feuchtes Filtrierpapier zum Auskeimen gebracht. Besonders auffallend violett nach 6—8 Tagen waren die Wurzeln des Hafers. Bei Loliumarten durchdringt der die Fluoreszenz hervorrufende Stoff das ganze Filtrierpapier und leuchtet auch auf der Rückseite intensiv blau. Zu beachten ist aber, daß von Pilzen und Bakterien befallene Samen oftmals in prächtigen Farben fluoreszieren. Diese Farben verschwanden jedoch meistens, wenn die Samen ausgetrocknet wurden. Solche Fluoreszenzerscheinungen an Wurzeln hat L. Linsbauer[272]) bei Phaseolus vulgaris noch spezieller studiert.

13. Zollamtliche Waren

Mit der Untersuchung von Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen hängen eng die zollamtlichen Warenuntersuchungen zusammen. Zollinspektor Lahnstein[246]) teilt einige Untersuchungsergebnisse mit, von denen die über Bedarfsgegenstände hier Erwähnung finden sollen:

Von den ungefärbten und weiß gefärbten Spinnstoffen und Waren lassen sich Wolle und Tierhaare an dem bläulichen, Seide

an dem bläulich-violetten Leuchten aus allen anderen Faserstoffen, die sämtlich nicht leuchten, feststellen.

Gelatineflitter sind mit Sicherheit von Metall- und Glimmerflitter zu unterscheiden.

Nachgeahmtes Pergamentpapier (sog. Pergamin) unterscheidet sich durch das starke Leuchten von dem echten, das diese Erscheinung nicht zeigt.

Ungebleichte Strohgeflechte, die zollfrei sind, fluoreszieren nur auf der Innenseite des Strohes, und zwar deutlich blau, während die Außenseite matt hellbraun aussieht. Dagegen leuchtet gebleichtes Strohgeflecht, das zollpflichtig ist, auf der Innen- und Außenseite deutlich hellbraun.

Schildpatt, Elfenbein, Perlmutter, Bernstein, Horn und Knochen äußern im Ultraviolett eine derartige charakteristische Lumineszenz, daß sie sofort erkannt und von allen Erzeugnissen, die diese Waren nachahmen sollen, z. B. Zellhorn und Galalith, genau unterschieden werden können.

Steinkohlenteeröle, wie Benzol, Toluol, Xylol, leuchten unter der Lampe überhaupt nicht. Mischungen von z. B. zollfreiem Benzol mit zollpflichtigem Benzin lassen sich daher mit der Quarzlampe unschwer feststellen, da das Gemisch die blaue Fluoreszenz des Benzins annimmt. Ebenso verhält es sich mit Mischungen von Terpentinöl mit Mineralöl (sog. Patent-Terpentinöl) und von Ölsäure mit Mineralöl, wobei stets das eigene starke blaue Leuchten des Mineralöls hervortritt.

Folgende im Tageslicht gleich aussehende weiße Farben zeigen im Ultraviolett so eigene Lumineszenzen, daß hieraus ihre Feststellung ohne weiteres möglich ist: Zinkweiß gelbgrün, Lithoponweiß schwefelgelb, Bleiweiß gelbbraun und Barytweiß braunviolett.

Sehr wichtig ist es ferner, daß sich gefälschte Zigarettenbanderolen unter der Lampe sofort von echten erkennen lassen, ähnlich den später zu besprechenden Fälschungen von Banknoten, Briefmarken und anderem.

Bei solchen zollamtlichen Warenuntersuchungen ist die Quarzlampe deshalb ein schätzbares Hilfsmittel, weil sie an Hand der bei den Zollstellen befindlichen, bereits amtlich untersuchten Vergleichsproben sofort durch die Lumineszenz der Gegenstände erkennen läßt, ob eine neue abzufertigende Ware einer bereits früher festgestellten gleichartig ist oder nicht.

X. Gerichtliche Chemie (Kriminalistik)

Wenn man der Ansicht sein wollte, daß der volle Nutzen der Analysen-Quarzlampe in den meisten besprochenen Gebieten sich

erst zeigen sollte, so muß doch andererseits zugegeben werden, daß die Lampe sich schon auf einem Gebiet als vollkommen unentbehrlich erwiesen hat, und das ist das Gebiet der Kriminalistik. Der Gerichtschemiker kann heute ohne die Anwendung der Lumineszenz-Erscheinungen im filtrierten ultravioletten Licht nicht mehr auskommen. Zwei Vorteile sind es vor allem, die diese neue Methode dem Gerichtschemiker empfehlenswert machen, und zwar folgende:

1. Die Untersuchung ist meist schnell ausführbar.
2. Das zu untersuchende Objekt selbst bleibt vollkommen unversehrt.

Schon vor dem Erscheinen der Analysenlampen hat Hans Fischer[289]) wichtige hierher gehörige Ergebnisse mit dem Lumineszenzmikroskop zusammengefaßt in seiner Monographie: „Die physikalische Chemie in der gerichtlichen Medizin und in der Toxikologie mit spezieller Berücksichtigung der Spektrographie und der Fluoreszenzmethoden“. Auf Grund ihrer Arbeiten mit den später in den Handel kommenden Analysenlampen haben folgende Forscher über die Verwendung von filtrierten ultravioletten Strahlen in der Kriminalistik zahlreiche Beispiele veröffentlicht: der Gerichtschemiker C. J. van Ledden-Hulsebosch [Universität Amsterdam[277])], Kriminal-Oberinspektor Rubner[278]) in München, Gerichtschemiker Dr. Bein[279]) in Gemeinschaft mit H. J. Braun und Prof. Dr. Scheffer[280]) mit Dr. P. Müller in Berlin u. a.[281—283]). Da es sich in diesen Veröffentlichungen zum Teil um gleiche Untersuchungen handelt, darf wohl zusammenfassend berichtet werden.

Bei der Besprechung der technischen Anwendung der Lumineszenz-Erscheinungen war schon darauf hingewiesen, wie leicht man oft Farbstoffe oder gefärbte Stoffe, die bei Tageslicht nicht zu unterscheiden sind, unter der Lampe differenzieren kann. Auch Papiersorten, besonders solche mit Wasserzeichen, lassen sich voneinander unterscheiden. Das legt schon den Gedanken nahe, wichtige „Papiere“, Dokumente, Banknoten und anderes mit Hilfe der filtrierten ultravioletten Strahlen auf ihre Echtheit zu prüfen. Auf dem Gebiet der Fälschungen werden „fälschlich nachgeahmte“ und „verfälschte“ Gegenstände unterschieden. Beide Arten lassen sich unter der Lampe mühelos ermitteln. Legt man eine echte und falsche Banknote in den Strahlenbereich der Lampe, so werden sich an irgendeiner Stelle Unterschiede in der Lumineszenz zeigen, sei es, daß der Faserstoff ein anderer ist oder das Wasserzeichen sich deutlicher hervorhebt im Gegensatz zur echten Banknote oder

daß die Zusammensetzung des Papieres den Unterschied bedingt. Es ist kaum anzunehmen, daß die Fälscherkunst einmal so raffiniert wird, daß die Fälschung in ihrem Fluoreszenzbild in allen Einzelheiten mit der echten Note übereinstimmt. Dabei ist das Untersuchungsverfahren so einfach, daß jede größere Bank sich eine Analysen-Quarzlampe beschaffen sollte.

Wir haben u. a. auch Invaliden-Marken zu untersuchen gehabt, bei denen die echten Marken eine gleichmäßig helle Lumineszenz zeigten, während die gefälschten Marken dunkel blieben.

Daß die filtrierten ultravioletten Strahlen auch als Hilfsmittel zur Prüfung von Briefmarken verwendet werden können, haben E. Müller[284]), O. Stiner[285]) und G. Richter[286]) beschrieben. Für das Erkennen von Ganzfälschungen und von Verfälschungen ist das Verfahren hervorragend geeignet — natürlich, wenn man die echte Marke als Vergleich zur Verfügung hat. Auch Reparaturen bei Marken sind leicht feststellbar, sei es, daß der angesetzte fremde Teil in einer ganz anderen Farbe leuchtet oder daß der zum Ansetzen des Randes verwendete Klebstoff hell durchleuchtet. Was das Prüfen von Aufdruckfälschungen betrifft, so gibt das ultraviolette Licht bei schwarzen Aufdrucken keinen mit freiem Auge sichtbaren Unterschied zwischen dem echten und dem falschen Aufdruck, wohl aber bei farbigen Aufdrucken. Die Feststellung entfernter Tintenentwertung gelang nicht. Es scheint mir, daß dies vielleicht doch auf photographischem Wege (s. nächsten Abschnitt) möglich sein wird. Gibt es doch reichlich Beispiele, in denen ausradierte oder ausgelöschte Stellen auf Dokumenten durch die Lampe sichtbar gemacht werden konnten. Scheffer berichtet, daß bei den bekannten Karl-Ludwig-Eisenbahnanteilscheinen der Entwertungsstempel von Fälschern in großem Umfange auf chemischem Wege entfernt war, was mit Hilfe der Analysen-Quarzlampe leicht nachzuweisen war. Bein und Braun berichten von einer ähnlichen Untersuchung einer ausländischen Anleihe, wo manchmal Hunderte von solchen Stücken an einem Tage auf Echtheit untersucht werden mußten. Eine derartige Arbeit war nur mit Hilfe der Quarzlampe zu bewältigen, da es genügte, die einzelnen Stücke unter der Lampe kurz zu betrachten, um sofort feststellen zu können, ob irgendwelche Stempel entfernt worden waren oder nicht. Bei wichtigen Dokumenten wird eine photographische Aufnahme des Fluoreszenzlichtes sehr nötig sein. Scheffer veröffentlicht die Aufnahme eines Schecks, bei dem die ursprüngliche, auf chemischem Wege entfernte Tintenschrift wieder zum Vorschein kam, trotzdem sie von einer Schreibmaschinenschrift überdeckt war. Als Vorläufer für diese Untersuchungsart kann die von Professor Kögel-Karlsruhe[287]) inaugierte Palimpsestphotographie angesehen werden. Palimpseste sind Papyrosfragmente, von denen die Mönche im Mittelalter mit Wasser und Sand die ursprüngliche Schrift entfernten. Durch richtige Beleuchtung dieser Palimpseste in gewissen Strahlenbüscheln des ultravioletten Lichtes konnte die wegradierte alte Schrift wieder lesbar gemacht werden. Kögel arbeitet mit speziellen, aus Quarz geschliffenen Linsen und Prismen, was prinzipiell verschieden ist von der später zu beschreibenden photographischen Aufnahmetechnik, die für Fluoreszenzaufnahmen in Betracht kommt.

Es können aber nicht nur wegradierte, sondern auch schlecht sichtbare Schriftzeichen durch die Lampe wieder zum Vorschein gebracht werden. Bein und Braun berichten, daß bei einer Behörde sich Akten aufgefunden hatten, bei denen der Verdacht auftauchte, daß sich die darauf befindlichen Kostenmarken ursprünglich auf anderen Aktenstücken befunden hätten. Auf der Photographie im Quarzlicht kamen deutlich bei einigen Marken unter dem mit Tinte geschriebenen Datum andere Zahlen zum Vorschein, die vorher nicht bemerkt werden konnten. Ähnlich liegt es bei der Echtheitsprüfung von Gemälden. Bayle in Paris konnte bei einem Rubens-Gemälde, bei dem Zweifel an der Echtheit entstanden waren, im filtrierten ultravioletten Licht die leuchtenden Striche des Namens erkennen, die im Tageslicht nicht zu deuten waren. Über einen ähnlichen Fall berichtet R. Gassul[290]).

Neben dem Kenntlichmachen von nicht mehr lesbaren Namenstrichen, die wir an Material aus dem hiesigen Museum bestätigen können, wird die Betrachtung von Ölgemälden im filtrierten ultravioletten Licht deshalb wertvoll werden, weil man nach unseren Beobachtungen Übermalungen und Ausbesserungen sehr gut kenntlich machen kann. Auch bei anderen Kunstgegenständen und Antiquitäten wird man in die Lage versetzt sein, Übereinstimmung, Abart, Ursprung und Zusammensetzung von bestimmten Stoffen einwandfrei festzustellen.

Interessant hierzu ist eine Veröffentlichung von R. Maurer[291]) über eine „Neue Methode zur Feststellung von Übermalungen an Kunstwerken und eine Neuerung auf dem Gebiete der Restaurierung derselben". Der Verfasser hält sein Verfahren geheim und deutet nur an, daß er ohne Eingriff in die Objekte auf chemisch-elektrisch-photographischem Wege (?) vorgegangen sei.

Eine sehr schwierige Frage für den Gerichtschemiker ist bei Postdelikten die, ob ein Brief schon einmal geöffnet war und ob der Klebstoff des Briefes mit einem vom Gericht näher bezeichneten

identisch ist. Es gibt Klebstoffe, die fluoreszieren, wie z. B. Dextrin, während arabischer Gummi meist nicht leuchtet. Besonders aber zeigt jede Siegellacksorte eine verschiedene Lumineszenz. Wenn ein Siegel vorsichtig abgelöst und nachher mit einem Siegellack derselben Farbe wieder festgeklebt wird, so wird sich dies durch verschiedenes Leuchten der aufeinanderklebenden Schichten unter der Lampe feststellen lassen. Selbst Lacksplitterchen, die bei einer verdächtigen Person gefunden werden, können zufällig dieselbe Leuchtfarbe zeigen mit dem Lack eines Briefes, dessen Absender man sucht, und so zur Auffindung eines Verbrechers beitragen. Und alle solche Untersuchungen haben noch den Vorteil, daß das Untersuchungsobjekt dabei nicht verbraucht wird, sondern meist unversehrt bleibt.

Ein weiterer Vorteil der Methode liegt in manchen Fällen darin, daß von dritter Seite nicht bemerkt werden kann, daß überhaupt eine Untersuchung stattgefunden hat. Das spielt eine große Rolle bei der Ermittlung von Geheimschriften. Nach Rubner sind Milch, Frucht- und Pflanzensäfte heute noch als Geheimtinten in Gebrauch. In Gefängnissen schreibt man mit Urin und Speichel oder Seifenwasser. Wir haben einen Kassiber sehr gut entziffern können, der mit Kalzan geschrieben war. G. Buhtz[292]) erwähnt die Verwendung von einem verordneten Medikament (Bromsalze). Alle diese Stoffe fluoreszieren mehr oder weniger. Das bisher übliche Sichtbarmachen der Schrift bewirkt auch bei vorsichtigem Arbeiten doch immer, daß es zum mindesten Spuren hinterläßt, die für den Empfänger der Geheimschrift zur Warnung werden. Mit Hilfe der Quarzlampe können in wenigen Sekunden in Gefängnisanstalten ein- oder auslaufende Briefe auf das Vorhandensein von Geheimschriften untersucht werden, ohne Spuren der Untersuchung zu hinterlassen. Die Abb. 23 u. 24 zeigen einen fingierten Brief, bei dem als Geheimschrift Urin benutzt wurde.

Neben Urin und Speichel fluoreszieren auch andere Körperflüssigkeiten, wie Schweiß, Fett, Sperma u. a. So sind Fingerabdrücke leicht mit filtriertem ultraviolettem Licht nachzuweisen; Fingerabdrücke enthalten häufig Spuren von Fett und anderen Stoffen, die fluoreszieren. Man könnte auch daran denken, solche Abdrücke mit daran festhaftenden, stark lumineszierenden organischen Verbindungen sichtbar zu machen. Aus ähnlichem Grunde konnte Miethe[296]) Fossilien in Solnhofener Schiefer sichtbar machen, weil die im Stein verbliebenen öligen oder fettigen Reste ein sehr deutliches Fluoreszenzbild der ursprünglichen Tierform zeigten (s. Abb. 10—13).

Von den erwähnten Körperflüssigkeiten wird die Auffindung von Sperma öfters der Gegenstand gerichtlicher Untersuchung sein. Auch hier wird die Untersuchungszeit durch Beobachtung unter der Lampe wesentlich abgekürzt. Angenommen, es handle sich darum, auf einer Diwandecke Spermaflecke zu finden. Bis jetzt mußte man in tagelanger Arbeit die Decke mikroskopisch absuchen. Heute wird man die Decke unter die Lampe legen. Dabei werden manche Flecke aufleuchten, die nicht Sperma sind. Aber man kann die leuchtenden Flecke sich kenntlich machen und hat dann nur diese mikroskopisch zu untersuchen. Ähnlich liegt es mit anderen Exsudaten, wie Kot, Mekonium u. a. [R. Golonsko[293])]. R. Heller[294]), der als erster die Beobachtung der Fluoreszenz zur Auffindung von Spermaspuren empfohlen hat, macht in einer zweiten Arbeit[204]) auf die Fluoreszenz der Hämoglobinderivate und ihre Bedeutung für den forensischen Blutnachweis aufmerksam. Im Abschnitt über „Biologie und Medizin“ ist dieser Porphyrin-Nachweis bereits besprochen worden.

Schließlich können Textilfasern unter Umständen durch die Lumineszenz ihrer Farbstoffe unterschieden oder verglichen werden. van Ledden-Hulsebosch berichtet von der Untersuchung eines Teppichgewebes. Infolge der Sonnenwirkung zeigte es verblichene Stellen, die jedoch an einigen Teilen nicht vorhanden waren. Die Untersuchung unter der Lampe ergab, daß zwei verschiedene braune Farbstoffe abwechselnd benutzt waren, die im Tageslicht denselben Farbeneindruck machten, sich aber bei der Bestrahlung durch die Sonne verschieden verhalten haben. Daß eine Fleckdiagnose in Wäschestoffen, die schon im Abschnitt über „Textilindustrie“ erwähnt war, auch einmal den Gerichtschemiker interessieren kann, beweist ein Beitrag von C. Goroncy[295]). Mit Hilfe der Analysenlampe konnte die Frage, ob ein Hemd durch unsachgemäßes Bügeln versengt sei, verneint und die Anwendung von Chlorkalk sehr wahrscheinlich gemacht werden.

van Ledden-Hulsebosch[288]) hat die Analysenlampe zur Unterscheidung frischer Tintenschrift benutzt. Die auffällige Eigenschaft frischer Schrift, mit einem Wassertropfen auszufließen, die beim Altern immer mehr abnimmt, kann durch in Wasser lösliche Farbstoffe bedingt sein und kann auch bei alter Schrift eintreten. Junge Schrift läßt sich aber mit der Analysen-Quarzlampe ohne das Schwarzglasfilter in 10 Minuten altern, so daß ein Aufhören des Ausfließens durch Wasser infolge der Bestrahlung der teilweise mit einem Metallblech abgedeckten Fläche frische Schrift anzeigt. Das Alter einer Tintenschrift in Zahlen auszudrücken ist unmöglich, auch müssen noch systematische Untersuchungen gemacht werden.

XI. Photographische Wiedergabe von Lumineszenzbildern

So einleuchtend und klar sich die Lumineszenz-Erscheinungen im filtrierten ultravioletten Licht meist darstellen, so wichtig scheint es doch, diese Erscheinungen im photographischen Bilde festhalten zu können. Die Beobachtung unter der Analysen-Quarzlampe ist rein subjektiv. Will man die Farberscheinungen objektiv festlegen, so kann man bei festen chemischen Stoffen oder Lösungen spektralphotometrisch, wie gezeigt wurde, die Wellenlänge und die Intensität der Emissionsstrahlung bestimmen und Kurven daraus konstruieren, aus denen dann die Fluoreszenzfarbe charakterisiert wird. Bei pflanzlichen und tierischen Präparaten und Objekten, die in das Gebiet der Kriminalistik fallen, also bei allen mehrfarbigen Fluoreszenzbildern, wird die photographische Abbildung ein wichtiges Hilfsmittel bilden. Allerdings sind dabei die Farben nicht wiederzugeben. Bei farbenphotographischen Aufnahmen kommen andere Schwierigkeiten hinzu: Es müßte noch außer dem Filter, das die ultravioletten Strahlen absorbiert, ein solches für Farbenplatten dazwischen geschaltet werden, und wenn man dabei berücksichtigt, daß dann eine etwa 60fache Belichtungszeit in Frage kommt, so ergibt sich daraus keine praktische Anwendungsmöglichkeit. Es sind aber die Unterschiede der Aufnahme im Fluoreszenzlicht gegenüber der Aufnahme im Tageslicht oft so bedeutend, daß sie zur Charakterisierung herangezogen werden können. Besonders der Gerichtschemiker kann heute ohne photographische Aufnahme im filtrierten ultravioletten Licht nicht mehr auskommen, denn er wird Wert darauf legen müssen, dem Richter die Photographie als „corpus delicti" vorweisen zu können.

Die Schwierigkeiten des Photographierens solcher Lumineszenzen erscheinen zuerst ziemlich groß, wie als erster A. Miethe[296]) dargelegt hat. Durch das Filter der Quecksilberlampe wird das aufzunehmende Objekt einem gleichmäßigen Strom ultravioletten Lichtes — hauptsächlich von der Wellenlänge von 366 $m\mu$ — ausgesetzt. Dieses bestrahlende Licht wird auf den lumineszierenden Flächenstücken nach der Stokesschen Regel in längerwelliges sichtbares Licht verwandelt. So deutlich sich das Lumineszenzbild von der Umgebung abhebt, so wenig kann man eine Differenzierung auf der photographischen Platte erwarten. Denn neben der neu erregten Strahlenemission, den Lumineszenzstrahlen, wird auch ultraviolettes Licht zurückgestrahlt. Dem betrachtenden Auge kommt aber nur das längerwellige Lumineszenzlicht zum Bewußtsein, nicht aber die zurückgestrahlten ultravioletten Strahlen. Anders reagiert aber die photographische Platte, die von dem ultravioletten Teil viel stärker angeregt wird. Das Problem war also dieses, das ultraviolette Licht durch ein Filter möglichst vollkommen zu absorbieren, ohne dabei das sichtbare Licht erheblich zu schwächen.

Miethe hat gefunden, daß sich dazu in erster Linie Lösungen von Cer-Salzen eignen. Eine Lösung von Ceriammonnitrat gibt ein Filter, das zum mindesten das längerwellige Ultraviolett absolut vollständig verschluckt. G. Kögel[299]) bezeichnet neuerdings die Miethesche Cer-Lösung als einen Rückschritt und empfiehlt als Filterflüssigkeit seinerseits eine Lösung von 0,5 g Triphenylmethan in 70 ccm absolutem Alkohol. Bei dieser Lösung muß aber dann die Küvette gut verschlossen werden. W. Scheffer[297]) schließlich empfiehlt Didymnitrat. Wahrscheinlich kann man auch hier Flüssigkeitsfilter vermeiden, wenn man das von E. Wagner[300]) verwendete Glasfilter G.G. 4 der Firma Schott und Genossen in Jena benutzt. Als Planparallelplatte geeigneter Stärke läßt es sich leicht vor dem Objektiv der Kammer anbringen. Wir selbst haben vorläufig alle Aufnahmen mit einer 1%igen, gut filtrierten Lösung von Ceriammonnitrat*) in destilliertem Wasser ausgeführt. Hinfort soll auch das Schottsche G. G. 4-Glas bei uns Verwendung finden.

Eine gänzlich neue Methode wendet G. Kögel[298]), zur „äquimensuralen Ultraviolett- und Fluoreszenzphotographie" an. Unter äquimensuraler Darstellung ist die naturgroße oder fast naturgroße Darstellung von Objekten zu verstehen, die ihrer Größe und Ausdehnung nach an sich nicht mit mikroskopischen Mitteln betrachtet werden. G. Kögel, der die Ultraviolettphotographie zuerst auf dem Gebiete der Erforschung antiker Handschriften mit vollem wissenschaftlichen Erfolg angewendet hat, beschreibt in seiner neuesten Monographie eine photographische Aufnahmetechnik, die von wissenschaftlichem Standpunkt aus als hervorragend bezeichnet werden muß, die aber für den gewöhnlichen Praktiker, den Botaniker, Pharmakognosten oder Gerichtschemiker vorläufig allzu umständlich und kostspielig ist. Das von einer Quarzquecksilberdampflampe ausgehende polychrome Licht wird nach Durchgang durch einen Kondensor und einen Spalt durch zwei Prismen in ein großes Spektrum zerlegt. Das Spektrum kann zu

*) Vielfachen Anfragen zufolge sei mitgeteilt, daß das zu verwendende Cersalz unter dem Namen Cerium-Ammonium-Nitrat (Oxyd) z. B. von der Chemischen Fabrik de Haën in Seelze bei Hannover zu beziehen ist.

einer Breite von 1 bis 2 m bei einer Höhe von 0,5 m und mehr ausgedehnt werden. Bei dieser Größe des Spektrums hat man es in der Hand, sich bestimmte Ultraviolett-Spektralgebiete herauszusuchen, was natürlich einen großen Vorteil bedeutet. G. Kögel empfiehlt zur Fluoreszenzphotographie als allgemein wirksame Linie die einer Wellenlänge von 313 mμ. Was bei dieser Anordnung für die Praxis wiederum wichtig ist, ist die Tatsache, daß für die Aufnahme Expositionen von vielen Stunden erforderlich sind. So wertvoll die erwähnten Arbeiten sind, so wenig kann derjenige Praktiker, der nur nebenbei solche Aufnahme zu machen hat, damit anfangen. Natürlich wird es Fälle geben, in denen die unten beschriebene einfache Anordnung nicht ausreichen wird. Besonders bei der Untersuchung von Schriftproben wird man in der Wahl der Wellenlänge des zur Erregung verwandten Lichtes, also in der Wahl des Ultraviolett-Filters als auch in der Wahl des Ultraviolett-Absorptionsfilters, variieren müssen. Es sei deshalb auf die neueste Monographie von G. Kögel[299]) „Die unsichtbaren Strahlen im Dienste der Kriminalistik“ hingewiesen.

Uns kam es darauf an, den apparativen Aufbau so einfach zu gestalten, daß jeder Gerichtschemiker die photographischen Aufnahmen ohne großen Aufwand an Zeit und Geld ausführen könnte. Es mußte also die für die gewöhnliche Beobachtung von Lumineszenz-Erscheinungen doch vorhandene Analysen-Lampe benutzt werden. Bei den meisten, besonders kleineren Objekten (also nicht bei großen Ölgemälden) erfolgte die Bestrahlung durch das hinten eingesetzte schmale Filterglas der Hanauer Analysen-Quarzlampe, die den Vorteil hat, daß sie selbst bei langdauernder Belichtung eine gleichmäßige Beleuchtung ergibt, so daß man während der Belichtungszeit das Dunkelzimmer verlassen kann. Allerdings ist es erforderlich, die Lampe erst etwa eine Viertelstunde brennen zu lassen. Dann kann der Stand der Lampe zu dem zu photographierenden Objekt variiert und dadurch die Beleuchtung ausgeglichen werden. Etwa 75 cm bis 1 m von der Lampe entfernt befindet sich das Reproduktionsbrett, auf dem das zu photographierende Objekt angeheftet wird. Der Abstand von 75—100 cm erwies sich bei der Versuchsanordnung als Mindestentfernung, da dann erst die Beleuchtung gleichmäßig erscheint und sich infolge des seitlichen Standes der Quarzlampe keine Störungen bemerkbar machten. Wenn man zwei Quarzlampen zur Verfügung hätte, die von rechts und links das Objekt beleuchteten, so würden die erwähnten störenden Erscheinungen bei einem Näherheranrücken der Lampen an das Objekt sich nicht zeigen.

Für spätere Arbeiten, z. B. für Aufnahmen von größeren Ölgemälden, haben wir uns von der Hanauer Quarzlampengesellschaft an der Hinterwand der Analysen-Quarzlampe ein Filter von der Größe 12 × 23 cm einbauen lassen, und zwar nicht aus einem Stück, sondern aus fünf einzelnen, hochstehenden Filtern bestehend. Es scheint uns notwendig, mehrere Filterglasplatten zu

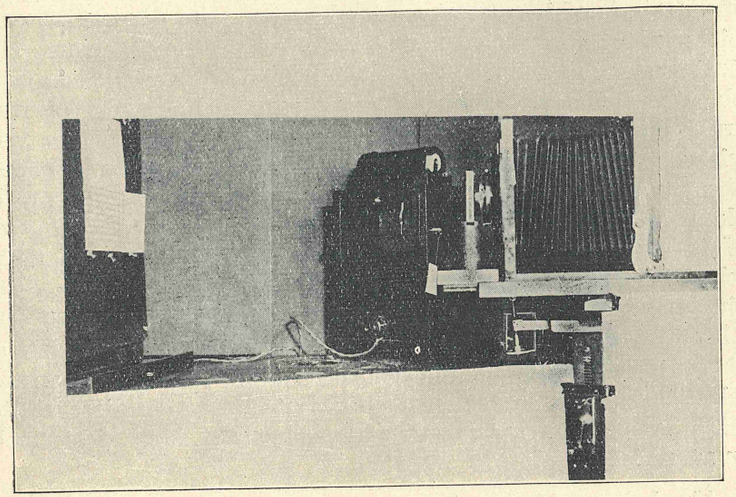


Abb. 9.

verwenden, denen bei der Ausdehnung durch Erwärmen ein gewisser Raum gegeben ist, während ein großes Glas dem Zerspringen ausgesetzt sein kann.

Wenn ein Lumineszenz-Mikroskop von Zeiss vorhanden ist, so besteht natürlich die Möglichkeit, auch dieses zur Bestrahlung zu benutzen, wenn man das Mikroskop nebst Fußplatte von der optischen Bank entfernt. Dadurch, daß die Strahlen durch Quarzlinsen gesammelt werden, erreicht man eine größere Helligkeit als bei den gewöhnlichen Analysen-Lampen.

Der photographische Apparat steht so weit entfernt, wie es die gewünschte Bildgröße erfordert und die Brennweite des Objektivs gestattet. Die Versuchsanordnung ist aus der Abb. 9 zu erkennen. Für die Aufnahme ist keine besonders kostspielige Kamera erforderlich. Die ersten Aufnahmen wurden von uns mit einem Amateurapparat mit 13,5 cm Brennweite und einem Objektiv Xenar 4,5 von Schneider, Kreuznach, gemacht; später stand uns die auf der Abbildung stehende Reisekamera, eine größere Kamera mit

Zeiss-Tessar 4,5, Compound-Verschluß und einer Brennweite von 25 cm zur Verfügung. Es scheint wichtig, darauf hinzuweisen, daß natürlich k e i n e Objektive aus Quarz nötig sind — wichtig deshalb, weil neben anderen Forschern C. J. van Ledden-Hulsebosch[277]) schreibt: „Ich konnte nicht photographieren, weil die kostspieligen Quarzinstrumente leider noch nicht meinem Instrumentarium hinzugefügt werden konnten." Nur das bestrahlende Licht gehört zum ultravioletten Teil, das emittierte Fluoreszenzlicht ist aber langwelliger, und deshalb kann man gewöhnliche Glasobjektive nehmen. Ja, man muß sie sogar nehmen, um auch dadurch das zurückgestrahlte ultraviolette Licht auszuschalten. Die wirksamste Entfernung dieser schädlichen Strahlen geschieht aber durch das oben erwähnte Miethesche Filter. Wir haben eine planparallele Küvette aus gewöhnlichem Glas von 10 mm lichter Weite genommen, die direkt vor dem Objektiv des photographischen Apparates sich befand. Als Halter für die Küvette diente ein runder Klotz von 12 cm Höhe mit passendem Einschnitt. Die Küvette wurde mit einer 1%igen, wässerigen Ceriammonnitratlösung gefüllt. Von der Notwendigkeit des Filters kann man sich leicht überzeugen, wenn man eine Aufnahme ohne dieses Filter macht, wobei von Lumineszenz-Erscheinungen dann nichts mehr zu sehen ist.

Als photographisches Aufnahmematerial empfiehlt es sich, hochempfindliche, orthochromatische, lichthoffreie Platten zu verwenden. Für Reproduktionen wurden bei der Belichtung mit der Marslampe Sigurd-Strichplatten von 6° Scheiner gewählt, während für die entsprechenden Aufnahmen im Fluoreszenzlicht höher empfindliche Platten gewählt wurden. Die Belichtungszeit hängt natürlich von der Empfindlichkeit der verwendeten Platte ab. Aus der folgenden Tabelle sind die von uns vorgenommenen Belichtungszeiten zu ersehen. Bei Personenaufnahmen, z. B. zum Demonstrieren des Leuchtens der Zähne, kann man ausnahmsweise mit 30 Sekunden auskommen, bei Banknoten haben wir 5 Minuten, bei anderen Objekten 30 bis 45 Minuten hinter dem Filter belichtet.

Die Vergleichsaufnahmen wurden mit der sogenannten Marslampe ausgeführt. Da die ganze Apparatur dabei im Dunkelzimmer stehen bleiben kann, ist dies einfacher, als wenn die Aufnahmen bei Tageslicht gemacht werden müßten. In der nachstehenden Tabelle sind die Daten einiger Aufnahmen zusammengestellt.

Aufnahme-Gegenstand	Objektiv	Blende	Licht	Belichtungszeit	Plattensorte	Nr. der Abbildung
Fischfossil Leptolepis sprattiformis	Zeiss Tessar	12,5	Mars	3 Sek.	Perutz Braunsiegel	12
	„ „	12,5	U. V.	30 Min.	„	13
Knochenreste in schles. Muschelkalk	„ „	12,5	Mars	3 Sek.	„	14
	„ „	12,5	U. V.	30. Min.	„	15
Reklamebild für künstl. Höhensonne	Xenar-Schneider	18	Mars	4 Sek.	„	16
	Xenar-Schneider	12,5	U. V.	20 Min.	„	17
Menschliche Zähne	Zeiss Tessar	4,5	U. V.	30 Sek.	„	18
Briefmarken	Xenar	18,0	Mars	4 Sek.	„	19
	„	12,5	U. V.	20 Min.	„	20
Invalidenmarken	Zeiss Tessar	12,5	Mars	2 Sek.	„	21
	„ „	12,5	U. V.	10 Min.	„	22
Geheimschrift	Xenar	12,5	Mars	2 Sek.	Sigurd photomech. Pl.	23
	„	12,5	U. V.	15 Min.	Perutz Braunsiegel	24
Echter Zehnmarkschein	Zeiss Tessar	4,5	U. V.	5 Min.	„	25
Falscher Zehnmarkschein	„	4,5	U. V.	„ „	„	26
Ölgemälde	„	9	U. V.	10 Min.	„	27

Neuerdings haben wir die hier angegebenen Belichtungszeiten wesentlich verkürzen können, und zwar dadurch, daß wir mit der Analysen-Quarzlampe näher an das zu photographierende Objekt herangingen, andererseits durch den nach hinten gerichteten Reflektor des Hanauer Lichtkonzentrators.

Für welche Objekte ist nun die photographische Aufnahme des Lumineszenzbildes geeignet und erwünscht? Miethe photographierte Fossilien, bei denen die im Stein verbliebenen öligen oder fettigen Reste ein sehr deutliches Lumineszenzbild der ursprünglichen Tierform zeigen. Die Abdrücke stammten aus dem lithographischen Kalk von Solnhofen. Als Beispiele seien in

Abb. 10 und 11 die Aufnahmen eines Panzerkrebses, Palinuria tenera, wiedergegeben, die uns von der Hanauer Quarzlampengesellschaft gütigst zur Verfügung gestellt wurden. Aus der geologischen Sammlung des Hannoverschen Provinzial-Museums haben wir die verschiedensten Gegenstände photographieren können, von denen zwei Beispiele angeführt sein mögen: Die Abb. 12 und 13 zeigen ein Fischfossil, Leptolepis sprattiformis, und Abb. 14 und 15 versteinerte Knochenreste aus schlesischem Muschelkalk. Immer wieder findet sich im Fluoreszenzlicht ein deutliches Hervortreten von Einzelheiten, die am gewöhnlichen Tageslicht nicht erkennbar sind.

Vor allen Dingen wird aber für den Gerichtschemiker die photographische Aufnahme seiner Objekte in Frage kommen, da er dadurch ein Mittel hat, das Lumineszenzbild unter der Lampe oder hinter dem Filter dem Richter als corpus delicti einzureichen. W. Scheffer und P. Müller[280]) haben die photographische Aufnahme der Fälschung eines Schecks veröffentlicht, bei der die durch Radierung entfernte Tintenschrift wieder sichtbar gemacht werden konnte. Die von W. Scheffer an anderem Orte[297]) veröffentlichten Aufnahmen von Aluminiumblech, Zinn, Natriumsalicylat, Holzpapier, Syndetikonproben, Vaseline, Maschinenöl und Samenflecken auf Baumwollgewebe haben mehr theoretisches Interesse, um den Unterschied im Tageslichtbild, Fluoreszenzbild und U. V.-Bild zu zeigen.

Wir selbst haben die verschiedensten Objekte photographiert, wie aus der Tabelle zu ersehen ist. Ein praktisches Interesse haben natürlich nur diejenigen Aufnahmen, die in das Gebiet der gerichtlichen Chemie und im weiteren Sinne in das Gebiet der Fälschungen fallen. Aus unserem reichhaltigen Material mögen nur einige Bilder hier wiedergegeben werden.

Die beiden Aufnahmen des Reklamebildes für die künstliche Höhensonne, Abb. 16 und 17, können zwar nicht die Farbenänderungen zeigen, sie lassen aber deutlich erkennen, wieviel schärfer sich die Kontraste bei der Aufnahme im Fluoreszenzlicht herausheben.

Abb. 18 zeigt das intensive helle Leuchten der Zähne, das selbst bei einer so geringen Expositionszeit von 30 Sekunden deutlich in die Erscheinung tritt.

Die Abb. 19 und 20 lassen die Unterschiede von echten Briefmarken erkennen, je nachdem sie mit der Marslampe oder mit filtriertem ultraviolettem Licht aufgenommen wurden. Im Fluoreszenzlicht sieht man helle Streifungen und Helligkeitsunterschiede, die bei Tageslicht nicht zu beobachten sind.

Auf Abb. 21 und 22 sieht man, wie bei Tageslicht echte und gefälschte Invalidenmarken gleich erscheinen, im Fluoreszenzlicht die echten Marken aber hell aufleuchten.

Abb. 23 und 24 zeigen einen fingierten Brief, bei dem mit Urin zwischen den Zeilen geschrieben ist. Diese Geheimschrift ist im Fluoreszenzlicht deutlich zu lesen.

Sehr wichtig sind die Abb. 25 und 26, an denen der Unterschied eines echten und eines gefälschten Zehnmarkscheines deutlich zu erkennen ist. Wenn man von dem behördlichen Entwertungsstempel absieht, so kommen — neben anderen Feinheiten — bei dem gefälschten Schein die Wasserzeichen deutlich heraus, während sie bei dem Fluoreszenzbild des echten Scheines fehlen.

Dank dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Leitung der Kunstsammlungen des Museums für die Provinz Hannover haben wir auch Ölgemälde im Fluoreszenzlicht photographieren können. Es war schon darauf hingewiesen, daß man mit der Analysen-Quarzlampe schlecht sichtbare Schriftzüge des Künstlernamens sichtbar machen konnte und das sich Übermalungen häufig deutlich zu erkennen geben. Die Abb. 27 und 28 zeigen das Bild eines Rubens-Schülers. Bei der Aufnahme im Fluoreszenzlicht sind deutlich dunkle Stellen erkennbar, die von einer Übermalung herrühren.

XII. Mikroskopische Beobachtungen und Mikrophotographien

Die Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht hat ihren Ausgang genommen von mikroskopischen Untersuchungen mit Hilfe der von O. Heimstädt[301]) und H. Lehmann[47]) angegebenen Einrichtungen. Mit diesem Lumineszenz-Mikroskop sind die ersten, meist schon erwähnten Arbeiten ausgeführt, und zwar wurden mikroskopisch untersucht Mineralien von E. Engelhardt[48]), anorganische Verbindungen von O. Wolf[38]) und W. Lenz[39]), tierische Gewebe von H. Stübel[178]), pharmakognostische Präparate von R. Wasicky[102–105]) und botanische Objekte von H. Lehmann[47]), von K. L. Noack[302]), S. v. Provazek[303]) und A. Wilschke[304]). Daß diese zum Teil grundlegenden Arbeiten jahrelang keine Nachfrage fanden und das Gebiet der Lumineszenz-Analyse erst wieder auflebte, als in der Hanauer Analysen-Quarzlampe eine handliche Apparatur geschaffen war, ist wohl in der Hauptsache auf die für viele Forscher zu kostspielige Apparatur des Lumineszenz-Mikroskops zurückzuführen. Will man das Gebiet der mikroskopischen Lumineszenz-Analyse also fördern, so wird

man versuchen müssen, einfachere Apparaturen zu dem genannten Zweck zusammenzustellen. Je weiter sich die Methode der Beobachtung im filtrierten ultravioletten Licht ausbreitet, desto mehr wird das Bedürfnis sich herausstellen, wieder mikroskopisch zu beobachten. In der Botanik und Pharmakognosie, in der Histologie und Anatomie wird die neue Methode erst recht Eingang finden, wenn man auf einfache Weise mikroskopische Untersuchungen vornehmen kann. Dabei wird es weniger darauf ankommen, lichtschwache Bilder von starker Vergrößerung, als vielmehr lichtstarke Abbildungen von schwacher Vergrößerung zu erhalten. In diesem Sinne haben wir uns bemüht, die mikroskopische Einrichtung so einfach wie möglich zu gestalten, so daß die für makroskopische Beobachtung vorhandene Analysen-Lampe ohne weiteres benutzt werden kann und die Herstellung der Mikrophotographien weit geringere Belichtungszeiten als mit kostspieligeren Apparaten erfordert.

Immerhin sind für gewisse Zwecke die bisher vorgeschlagenen und benutzten fluoreszenz-mikroskopischen Einrichtungen wertvoll. Sie werden auch weiter angewendet werden und sollen deshalb kurz erwähnt werden. Das Lumineszenz-Mikroskop der Firma Zeiss in Jena besitzt, wie die Abb. 29 zeigt, rechts ein lichtdichtes Gehäuse, in dem eine Hanauer Quarzlampe oder eine Bogenlampe mit Nickellichtkohlen ein intensives ultraviolettes Licht erzeugen.

Durch eine Kondensorlinse aus Quarz werden die Strahlen auf das küvettenartig ausgebildete Blauuviolfilter geleitet. Nach der Lehmannschen Anordnung werden die gelben und grünen Strahlen durch das Blauglas absorbiert, das ganze Blau und ein großer Teil des Violett durch den Anilinfarbstoff Nitrosodimethylanilin und die roten Strahlen durch eine Kupfersulfatlösung, die in die runde Küvette gefüllt wird. Quarzlinsen richten das nunmehr filtrierte ultraviolette Licht auf ein rechtwinkliges Quarzprisma, das an Stelle des Mikroskopierspiegels sich befindet. Statt des gewöhnlichen Kondensors des Mikroskops muß ebenfalls ein Quarzkondensor benutzt werden. Die zu untersuchenden Objekte liegen auf einem Objektträger aus Quarz oder Uviolglas, das mit dem Quarzkondensor durch einen Tropfen Wasser verbunden ist. Als Deckgläser werden dünne Euphosgläser benutzt, die alle reflektierten ultravioletten Strahlen absorbieren, ohne selbst zu fluoreszieren. In das eigentliche Mikroskop gelangt daher nur das sichtbare Fluoreszenzlicht; es kann also ein Mikroskop mit gewöhnlicher Glasoptik benutzt werden. Der Verlauf der Strahlen kann mit jedem fluoreszierenden Stoff leicht verfolgt werden, z. B.

mit einer Uranglasplatte oder auch nur mit einem Stück weißen fluoreszierenden Papiers. Die Technik der Untersuchung mit dem Lumineszenz-Mikroskop ist nicht schwierig; auf Einzelheiten, die beachtet werden müssen, wird in den Arbeiten von H. Lehmann[47]) und W. Lenz[39]) oder in dem Buch von P. Metzner[305]) hingewiesen. Die notwendige Ausrüstung mit Quarzprisma und Quarzlinsen macht das Instrumentarium recht teuer. Es ist daher nicht

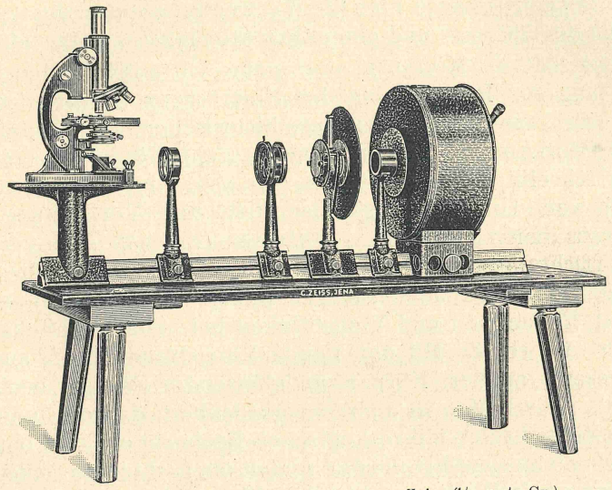


Abb. 29. Das Lumineszenzmikroskop von Zeiss ($^1/_{10}$ nat. Gr.)

verwunderlich, wenn von verschiedener Seite versucht wurde, eine einfachere Apparatur zu schaffen.

Für die speziellen Zwecke der Metallographie hat F. F. Lukas[306]) eine neue ultraviolette, mikroskopische Einrichtung beschrieben, die mit 275 mμ arbeitet und auch mikrophotographische Aufnahmen gestattet. Da dabei tagelange Belichtungszeiten erforderlich sind, kommt die Einrichtung für andere als metallographische Zwecke nicht in Frage.

Eine wesentliche Vereinfachung des Fluoreszenzmikroskops ist von P. Metzner[307]) empfohlen worden. Für Untersuchungen, die nicht äußerste Empfindlichkeit verlangen, kann nach seiner Meinung eine weniger kostspielige Glasapparatur Verwendung finden. Als Lichtquelle dient eine gewöhnliche Mikroskopierbogenlampe mit Nickelkohlen und Glaskondensorlinse. Außerdem wird eine 1 mm dicke Platte aus Schwarzglas der Sendlinger Glaswerke angebracht. Zur Absorption des roten Lichtes und als

Wärmefilter wird eine Küvette mit halbgesättigter Kupfersulfatlösung eingeschaltet. Ein zweites Schwarzglasfilter wird in den Mattscheibenring des Kondensors eingelegt. Das Mikroskop wird mit der normalen Glasoptik benutzt, nur werden Objektträger mit möglichst geringer Fluoreszenz und Euphosdeckgläser verwandt. Infolge der Fluoreszenz des Kondensorglases erscheinen die Objekte bei richtiger Beleuchtung leuchtend auf ganz schwach grünlichgrauem Hintergrund. Für Versuche, die höchste Empfindlichkeit verlangen, ist auch hier die Verwendung eines Quarzprismas an Stelle des Spiegels und eines Quarzkondensors notwendig.

Zuletzt hat G. Kögel[6]) eine neue Ultraviolettbeleuchtungsvorrichtung zur Beobachtung der Fluoreszenz beschrieben. Die Lehre, die wir selbst aus der historischen Entwicklung der Lumineszenz-Analyse gezogen haben, zieht Kögel ebenfalls, indem er schreibt: „Man sieht hier, wie sehr die konstruktive Einfachheit von Untersuchungshilfsmitteln zur Verbreitung eines Verfahrens beitragen kann. Verfasser (K.) sah sich veranlaßt, eine Vorrichtung auszubauen, die auch für mikroskopische Untersuchung dient und alle früheren Konstruktionen an Leistungsfähigkeit, Einfachheit und Vielseitigkeit bei visueller Beobachtung um vieles überholt. Mit der neuen Vorrichtung kann auch die Lumineszenz opaker Körper in glänzender Weise beobachtet werden.“ Wir hoffen in aller Bescheidenheit, daß die unten mitgeteilte Methode der mikroskopischen Beobachtung sich ohne viel Worte ebenfalls bewährt. Kögel nimmt als Lichtquelle eine kleine Bogenlampe mit Wolframelektroden (Zeiss - Punktlichtlampe), die sich durch Reichtum an ultravioletten Strahlen auszeichnet. Vor die Lampe kommen die bekannten Filter, also eine Schwarzglasküvette oder eine Zeiss-Blauuvioldoppelküvette. Das Licht wird auf den Beleuchtungsspiegel des Mikroskops geworfen. Für opake Gegenstände benutzt Kögel einen sphärischen Opakilluminator, den sog. Lieberkühnschen Spiegel der Firma Busch, Rathenow. Leider gibt Kögel keine Daten über die erforderlichen Belichtungszeiten bei seinen mikrophotographischen Aufnahmen an; man könnte daraus einen Schluß ziehen, ob die früheren Konstruktionen wirklich an Leistungsfähigkeit um vieles überholt wurden.

Wie schon verschiedentlich erwähnt wurde, haben wir uns bemüht, eine Methode der mikroskopischen Beobachtung von Lumineszenz-Erscheinungen für den Praktiker zu schaffen, die billig und doch in gewissen Grenzen leistungsfähig war. Es mußten alle Quarzsachen und andere teuren Utensilien vermieden, es mußte auf eine andere Beleuchtungsvorrichtung neben der Analysenlampe ebenfalls verzichtet werden.

Wir setzen auch bei diesen Untersuchungen an der Hinterwand der Analysen-Quarzlampe ein Schwarzglasfilter ein, decken dieses sowie den ganzen oberen Teil der Lampe, um bei Gleichstromlampen die Wärme des Widerstandes abzuhalten, mit einer Asbestplatte ab. Nur ein kleiner viereckiger Ausschnitt gestattet den Austritt des filtrierten ultravioletten Lichtes. Das Mikroskop wird dann direkt an die Asbestscheibe herangesetzt.

Zuerst haben wir das Mikroskop so hoch gesetzt, daß die Strahlung auf den Mikroskopierspiegel fiel und durch einen Quarzkondensor auf das Präparat geleitet wurde. — Um Quarzgegenstände zu vermeiden, gedachten wir den von Kögel empfohlenen Lieberkühnschen Spiegel anzuwenden. Da aber dazu der Mikroskoptisch eine Öffnung von 30 mm haben muß, haben wir davon Abstand genommen. Auch die andere Form des Lieberkühnschen Spiegels mit Seitenbeleuchtung, die die Firma Busch in Verkehr bringt, haben wir nicht in Benutzung genommen, weil er entgegen der Ansicht von Kögel doch wohl zu viel ultraviolettes Licht absorbiert. Man kann durch einfache Beobachtung im Mikroskop nicht immer beurteilen, ob eine Vorrichtung ein lichtstärkeres oder lichtschwächeres Fluoreszenzbild gibt. Ein exaktes Urteil läßt sich aber aus der Länge der Belichtungszeit ziehen, die man für Mikrophotographien braucht. Indem wir eine Reihe apparativer Anordnungen auf diese Weise geprüft haben, sind wir zu folgender einfacher Methode übergegangen: Wenn man die Belichtungszeiten in praktisch verwertbare Grenzen bringen und damit das Fluoreszenzbild lichtstärker machen will, so ist dies erstens dadurch möglich, daß man die Intensität der Lichtquelle erhöht oder daß man zweitens — um keine Quarzgegenstände zu nehmen — Spiegel, Prisma und Kondensoren, also alles vermeidet, wodurch eine Schwächung des Lichts eintreten kann. Der Sparsamkeit und Einfachheit wegen haben wir den zweiten Weg beschritten, haben auf jede Beleuchtung von unten verzichtet und das Licht direkt seitwärts auf das Objekt fallen lassen. Da die Fluoreszenz eine sekundäre Emissionsstrahlung ist, müßte es, man möchte sagen, schon im Gefühl liegen, bei mikroskopischen Untersuchungen nicht im durchfallenden Licht, auch nicht mit den dazu eingerichteten Quarzkondensoren, sondern in auffallendem Licht zu beobachten. Damit das Licht nicht von einer Seite kommt, befestigen wir am Objekttisch des Mikroskops zwei kleine Opakspiegel von der Firma Emil Busch in Rathenow.

Die einfache Anordnung ist also folgendermaßen: Man stellt das Mikroskop an die Hinterwand der Analysen-Quarzlampe so hoch, daß der Objekttisch sich etwa in der Höhe der unteren Kante des

Schwarzglasfilters befindet. Eine Asbestplatte sorgt dafür, daß die Filterscheibe bis auf ein kleines Fenster abgeblendet ist. Die beiden Spiegelchen am Objekttisch werden so gerichtet, daß das Licht direkt auf das Objekt fällt. Im Okular eingelegt befand sich ein U. V.-Schutzglasfilter der Firma Leitz, Wetzlar. Der untere Beleuchtungsspiegel des Mikroskops ist nach der Seite gerichtet, wo eine leicht aus- und einschaltbare Lampe steht. Man stellt das Präparat mit Lampenbeleuchtung bei geschlossenem Fenster der Asbestplatte ein und beobachtet nach Öffnen des Fensters vor dem Filter und nach Ausschalten der Lampe im filtrierten ultravioletten Licht. Die Abb. 30 zeigt die Aufstellung, der Deutlichkeit wegen aber ohne Asbestschutzplatte und ohne die beiden Opakspiegel.

Die Vorteile unserer Anordnung liegen in folgendem: Zuerst in dem Vorzug der Billigkeit. Zur gewöhnlichen Beobachtung braucht man keine besonderen Apparate, nur die Analysen-Quarzlampe und ein Mikroskop. Zur Erhöhung der Stärke des Fluoreszenzbildes können zwei Spiegel im Preise von je 13.— RM. dienen. Es sind ferner keine Objektträger aus Quarz nötig; es können daher auch gekaufte Präparate, die in Canadabalsam eingebettet sind, untersucht werden. Auch histologische Schnitte in Paraffin sind anwendbar. Vorteilhaft ist ferner, daß man auch dicke Schnitte, ganze Fragmente von Geweben oder Organismen beobachten kann. Es ist weiter von großem Vorteil, daß man schnell hintereinander bei künstlichem Licht und im filtrierten ultravioletten Licht vergleichend beobachten kann und daß man Mikrophotographien im Tageslicht und im Fluoreszenzlicht nacheinander ausführen kann, ohne das Präparat verschieben zu müssen.

Ein Nachteil liegt vielleicht darin, daß man keine besonders starke Vergrößerungen erwarten kann. Immerhin kann man mit guten Okularen Vergrößerungen bis 160 ungefähr erreichen, und damit läßt sich in der Pharmakognosie und in der Histologie schon allerhand ausführen. Auch beim Lumineszenz-Mikroskop von Zeiss begnügt man sich meist mit schwachen Vergrößerungen. Starke Vergrößerungen sind dort nur bei sehr dünnen Präparaten brauchbar, da sonst durch gegenseitige Beeinflussung übereinanderliegender Objektteile Verschleierung eintritt.

Für die ersten Versuche, mikroskopische Aufnahmen zu machen, wurde zunächst auf stark leuchtende Präparate zurückgegriffen wie ein Gemisch von Bariumplatincyanür und Natriumsalicylat. Als Aufsatzkamera diente die „Makam“ der Firma Leitz im Format 9 × 12. Die Scharfeinstellung konnte durch das seitlich angebrachte Einblickfernrohr, das genau mit der Plattenebene abgestimmt war, vorgenommen werden. Da es sich hierbei

durchweg um Zeitaufnahmen handelte, wurde während der Aufnahme selbst das im Einblickfernrohr befindliche, ca. 75% lichtdurchlässige, versilberte Prisma ausgeschaltet. In der Aufsatzkamera war bei der Beschaffung ein U. V.-Filter mitgeliefert worden, das nach Lösen des das Okular haltenden Ringes und Wegnahme des Okulars ohne weiteres herausgenommen werden konnte.

Bei der photographischen Aufnahme mit dem Lumineszenz-Mikroskop kann als Schutzfilter ein Euphos-Deckglas auf das Präparat gelegt werden, im auffallenden Licht aber muß das Filter einen andern Platz finden, und zwar entweder, bei subjektiver Betrachtung, lose in das Okular eingelegt, oder über demselben. Zur photographischen Wiedergabe wurde das Okular mit Filter entfernt und die Aufsatzkamera mit dem „Periplan-Okular 8“ und dem darüber befindlichen U. V.-Filter aufgesetzt. Die ersten Aufnahmen erforderten unter diesen Umständen auch selbst bei gut leuchtenden Präparaten ziemlich lange Belichtungszeiten, bei manchen bis zu 3½ Stunden. Es mußte nun zuerst festgestellt werden, ob die auffallende Lichtquelle zu schwach war oder auf dem Wege zur Kamera zu viel Licht durch das Filter absorbiert wurde. Wenn diese verhältnismäßig lange Belichtungsdauer bei hellen Fluoreszenzerscheinungen an der Lichtquelle selbst lag, wäre eine Verkürzung bei Anwendung der Analysen-Quarzlampe nicht zu erreichen gewesen.

Die Glasoptik des Mikroskops selbst hat nicht die Fähigkeit, alle ultravioletten Strahlen zurückzuhalten; der Versuch, eine Aufnahme ohne Filter zu machen, zeigte bei einer Belichtungszeit von wenigen Sekunden eine völlige Schwärzung der Platte. Die Möglichkeit, eine Verkürzung der Belichtungszeit durch Verwendung eines dünneren Filters, das trotzdem die ultravioletten Strahlen restlos absorbiert, zu erreichen, lag nahe. Es wurde versucht, das ursprünglich in der Aufsatzkamera vorhandene U. V.-Filter durch ein Euphos-Deckglas zu ersetzen. Die beiden Filter hatten genau denselben Durchmesser, so daß ein Auswechseln mühelos gelang.

Bei etwa 15 Aufnahmen von botanischen Schnitten bewegten sich nun die Belichtungszeiten in einer Zeitspanne von 25 Minuten bis 1½ Stunden, was als genügend kurz zu bezeichnen ist. Die in der Abb. 42 wiedergegebene Mikroaufnahme eines in Paraffin eingebetteten Schnittes durch den Dickdarm eines Hundes erforderte hingegen eine Belichtungszeit von 2½ Stunden.

Es war gesagt worden, man könnte die Lichtstärke des Fluoreszenzbildes auch dadurch vergrößern, daß man die Lichtintensität auf irgendeine Weise erhöht. Dies läßt sich bei der Hanauer

Analysen-Quarzlampe dadurch erreichen, daß man den Zylinder-Hohlspiegel des Hanauer Lichtkonzentrators (Abb. 6 u. 7) ohne den Konzentrier-Trichter benutzt und ihn hinter der Quarzlampe so anbringt, daß er sein Licht durch das Hinterfenster der Lampe horizontal ausstrahlt. (Man lasse sich den Spiegel von der Fabrik für diesen Fall einrichten.) Wir konnten die Belichtungszeiten für mikroskopische Objekte durch diese Vorrichtung auf den zehnten Teil der Zeit herabdrücken, brauchen also heute nur 2—5 Minuten im Durchschnitt. Eine Erhöhung der Lichtintensität sucht auch die Firma Busch-Rathenow zu erreichen, und zwar durch Konstruktion einer Mikro-Spiegel-Bogenlampe. Durch den Spiegel-Reflektor hat auch diese Lampe eine große Lichtleistung. Sie erfordert natürlich alle Zusatz-Einrichtungen, wie Küvette, Kondensorlinse und eventuell eine optische Bank. Da bei Abschluß des Buches der neue Apparat noch nicht in unseren Händen war, konnte er nicht ausprobiert werden.

Um die Leistungsfähigkeit der mikroskopischen Beobachtung mit auffallendem, filtriertem ultraviolettem Licht und die nutzbringende Verwendbarkeit solcher Mikrophotographien für Botanik, Pharmakognosie und Histologie vor Augen zu führen, seien aus unserm reichhaltigen Material einige wenige Beispiele angeführt:

Abb. 31 u. 32 zeigen Sporangien vom Farn;
„ 33 u. 34 Harzgefäße in Nadeln von Pinus;
„ 35 u. 36 Querschnitt eines Dicotyledonenstammes von Mercurialis;
„ 37 u. 38 Blattquerschnitt mit einseitig verdickten Oberhautzellen (Folium visci);
„ 39 u. 40 Verästelte Haare vom Wollkraut;
„ 41 u. 42 Schnitt durch den Dickdarm eines Hundes.

Bei den botanischen Präparaten ist bemerkenswert, daß es sich dabei um gekaufte Präparate handelt, bei denen die Schnitte luftdicht in Canadabalsam eingebettet lagen. Die Fluoreszenz des Balsams stört also die photographische Aufnahme nicht. Die botanischen Eigentümlichkeiten, die sich im Fluoreszenzlicht besonders herausheben, zu schildern, würde den Rahmen dieses Buches überschreiten. Jeder Botaniker wird die großen Vorteile der Betrachtung der Objekte im filtrierten ultravioletten Licht aus diesen Bildern sofort erkennen. Dabei gibt die Photographie nicht alles wieder, was subjektiv zu sehen ist, weil die Farben fehlen.

Es scheint aber nötig, auf das Bild des Schnittes durch den Dickdarm eines Hundes noch näher einzugehen, weil den Histologen

die neue Methode so gut wie unbekannt ist. Es handelt sich dabei um einen in Paraffin eingedickten, ungefärbten Schnitt. Es war nicht vorauszusehen, daß das Paraffin nicht nur nicht stört, sondern das Bild sogar schärfer zum Ausdruck bringt. In der Tageslichtaufnahme sind in dem Übersichtsbild keine besonderen Einzelheiten differenziert. Bei der Fluoreszenzaufnahme verschwindet das Paraffin vollkommen dadurch, daß es dunkel wird, die Ränder der Schleimhaut heben sich schärfer heraus und das Bindegewebe leuchtet hell auf. Die Muskulatur am Rande erscheint wieder dunkel.

So reich die Erfolge der Lumineszenzanalyse in Wissenschaft und Technik heute schon sind, so stehen wir doch erst am Anfang. Der Forscher fühlt sich wie ein Gärtner, dem ein Stück Garten anvertraut ist. Vorläufig grünt und blüht alles, und nur wenige Früchte sind erst reif. Möchte der Herbst eine reiche Ernte bringen.

Anhang.

„Ultraviolett"-Aufnahmen.

Zur eigentlichen „Lumineszenz-Analyse" gehören die sog. U. V.-Aufnahmen streng genommen nicht. Da sie aber häufig neben den eben besprochenen Fluoreszenz-Aufnahmen beschrieben werden, scheint es nötig, auch auf diese Aufnahmen hinzuweisen. Zunächst muß konstatiert werden, daß auf diesem Spezial-Gebiet noch ziemliche Verwirrung herrscht, wegen der Verstreuung der Arbeiten in den verschiedensten Zeitschriften und Büchern vielleicht auch nicht jeder Autor in der Lage ist, das bisher auf dem Gebiete Geleistete zu übersehen. In dem neuesten Buch von G. KÖGEL[299]) wird versucht, hier etwas Klarheit zu schaffen, ohne allerdings auf Arbeiten anderer Autoren zu sprechen zu kommen. Neben G. KÖGELS Arbeiten wäre zuerst eine Arbeit von O. MENTE[308]) aus dem Jahre 1913 zu erwähnen, der neben den Aufnahmen im Tageslicht auch solche mit ultravioletten Strahlen und Quarzoptik an den verschiedensten Objekten (Silbermünze, Goldstück, Kupfermünze, Farben, Gemälde, Vase u. a.) gemacht hat. R. MAURER[291]), der Gemälde photographiert hat, hält seine angeblich „chemisch-elektrisch-photographische" Methode geheim, während H. C. JAQUET[309]) Personenaufnahmen mit normalen Amateur-Apparaten und einer nicht näher beschriebenen Filterplatte, die nur ultraviolette Strahlen durchließ, ausgeführt hat. In der Arbeit von E. GLIMM und H. SCHRÖDER[282]) ist, wie uns mitgeteilt wird, durch ein Versehen leider die Beschreibung der verwendeten Filter fortgelassen worden. Schließlich hat W. SCHEFFER[297]) neben Fluoreszenzaufnahmen in der Weise U. V.-Aufnahmen gemacht, daß er an Stelle der Küvette vor dem Objektiv ein zweites Schwarzglasfilter setzte. In diesem Falle konnte also nur das unsichtbare ultraviolette Gebiet, das von dem Schwarzglasfilter durchgelassen wird, die Photographie erzeugen. Die Aufnahmen wurden mit Quarzoptik ausgeführt.

Mit Rücksicht auf die Uneinheitlichkeit, mit der bisher sog. U. V.-Aufnahmen gemacht wurden, sind wir auch auf diesem Gebiet eigene Wege gegangen. Wir haben uns zuerst die Frage vorgelegt, ob man nicht auch hier mit ganz einfachen Mitteln gleiche oder wenigstens ähnliche Erfolge erzielen kann. Kann man vor allen Dingen nicht die teure Quarzoptik entbehren und sich nur auf das längerwellige Ultraviolett beschränken, das durch ein

Glasobjektiv des photographischen Apparates durchgelassen wird? Unsere Resultate scheinen dafür zu sprechen, daß man mit unserer einfachen Anordnung ohne Quarzobjektiv in vielen Fällen vollkommen auskommt.

Was kann eine Ultraviolett-Aufnahme neben der Fluoreszenz-Aufnahme nützen? Wenn ein Objekt mit dem gefilterten Licht der Analysenlampe bestrahlt wird, hat man folgende drei Fälle zu unterscheiden:

1. Die Strahlen können absorbiert werden.
2. Die Strahlen können direkt oder diffus reflektiert werden. Diese reflektierten Strahlen sind unsichtbar, können aber auf die photographische Platte wirken (U. V.-Bild).
3. Die Strahlen werden umgewandelt in Lumineszenz-Erscheinungen, die für das Auge sichtbar sind (Fluoreszenz-Bild).

Die geschilderten Erscheinungen werden sofort klar beim vergleichenden Betrachten der Fluoreszenz- und der U. V.-Aufnahme des Reklamebildes für künstliche Höhensonne (Abb. 43 u. 44). Zuerst glaubt man bei dem U. V.-Bild ein einfaches Negativ des Fluoreszenz-Bildes vor sich zu haben. Das ist aber nicht der Fall, denn die schwarze Gestalt ist schwarz geblieben, während sich sonst im allgemeinen Weiß und Schwarz vertauscht haben. Die Flächen der schwarzen Gestalt und des schwarzen Hügels sind diejenigen Stellen, an denen die Strahlen absorbiert wurden. Die Sonne und die Schriftzüge leuchten im Fluoreszenzbild hell auf, weil hier die Umwandlung in Lumineszenz-Strahlen vor sich gegangen ist. Da ein stark fluoreszierender Körper nur wenig Ultraviolett reflektieren kann, sind diese Stellen im U. V.-Bild dunkel. Umgekehrt wird ein Körper, der Ultraviolett sehr stark reflektiert, nur wenig oder gar nicht fluoreszieren. Im Fluoreszenz-Bild scheinen die Berge mit Schnee bedeckt, im U. V.-Bild sind sie beschattet.

Die Technik der Aufnahme des Fluoreszenz-Bildes ist geschildert worden. Die U. V.-Aufnahme geschieht einfach so, daß statt der Küvette mit der Cer-Flüssigkeit (zum Abhalten der ultravioletten Strahlen) ein Schwarzglasfilter vor dem Objektiv angebracht wurde, um hier umgekehrt die sichtbaren Strahlen abzufangen und nur das Ultraviolett durchzulassen. Da das Sendlinger U. V.-Schwarzglasfilter überhaupt nur das längerwellige Ultraviolett durchläßt, war ein Quarzobjektiv nicht nötig.

Die verschiedene Brechbarkeit der Strahlen machte sich bei makroskopischen Aufnahmen in der Schärfe des Bildes nicht bemerkbar. Anders war dies jedoch bei mikroskopischen Aufnahmen, bei denen die Scharfeinstellung des U. V.-Bildes erhebliche Schwie-

rigkeiten verursachte, die aber, wie unten gezeigt wird, überwunden wurden.

Ihren Wert erhalten die U. V.-Aufnahmen meist erst im Vergleich mit den beiden anderen Aufnahmen. Zuerst wird das Objekt mit der Marslampe oder Vitaluxlampe beleuchtet und ohne Filter photographiert: Tageslicht-Aufnahme. Dann wird mit dem Hinterfenster der Analysen-Quarzlampe beleuchtet und ein Ultraviolett-Absorptionsfilter vor dem Objektiv angebracht (Küvette mit Cer-Lösung u. a. oder G. G. 4-Platte): Fluoreszenz-Aufnahme. Dann wird dieses Filter vertauscht gegen ein U. V.-Schwarzglas: U. V.-Aufnahme. Die Abbildungen 45—47 zeigen verschiedene Gewebe in diesen drei Aufnahmen. Man beachte hier z. B. in der zweiten Reihe von oben das helle Leuchten der Kunstseide im U. V.-Bild, das auch in der dritten Reihe bei der Mischung Kunstseide und Baumwolle zum Ausdruck kommt, ferner das Aufhellen der Baumwolle durch Zusatz von Schafwolle im Fluoreszenzbild (5. Reihe). Die Abbildungen 48—50 zeigen verschiedene Klebstoffe. Auf Grund dieser 3 Aufnahmen erscheint es fast möglich, einen Klebstoff zu charakterisieren. Die Methode dieser dreifachen Aufnahmen scheint einer großen Anwendbarkeit auf den verschiedensten Gebieten fähig zu sein.

Bei den mikroskopischen U. V.-Aufnahmen hat die Weiterentwicklung dieses aussichtsreichen Gebietes dasselbe Schicksal erlitten, wie es bei dem Lumineszenzmikroskop geschildert war. Wegen des teuren Preises der Quarzoptik und des schwierigen Einarbeitens in die Technik der Apparatur fanden die ersten Anregungen von KÖHLER[310]) nur wenig Nachfolge. Das ultraviolette Licht bietet als Lichtquelle bei mikrophotographischen Aufnahmen vor allem zwei Vorteile: Erstens zeigen uns solche Photographien eventuell feinere Strukturen, als wir sie bei Abbildung mit sichtbarem Licht erhalten können, da bekanntlich $\delta = \frac{\lambda}{\text{num. Apertur}}$ ist, wobei unter δ der Abstand zweier Strukturelemente verstanden ist, der durch das Mikroskop bei geradem Licht noch eben aufgelöst wird. Zweitens wird ultraviolettes Licht in viel höherem Maße von zahlreichen Körpern absorbiert als der sichtbare Teil des Spektrums. Nach Untersuchungen von H. STÜBEL[311]), H. SCHRÖTTER[312]) und KÖNIG[313]) treten Strukturverschiedenheiten auch in ungefärbten Präparaten scharf hervor, gewisse Bestandteile von Geweben und Zellen, die sonst in frischem Zustande nicht sichtbar sind, z. B. viele Zellkerne und Teile derselben, lassen sich auf diese Weise ohne jede weitere Behandlung deutlicher erkennen als bei sichtbarem Licht. WALKHOFF[314—315]) hat schließlich durch Weiterentwicklung der KÖHLERschen Einrichtung neue Erfolge erzielt, besonders konnte er die Schwierigkeit bei der scharfen Einstellung des Präparates durch Aufsetzen eines Zeigers mit Kreiseinteilung auf die Mikrometerschraube und durch andere technische Änderungen wesentlich erleichtern.

Es lag uns daran, zu prüfen, ob nicht die von KÖHLER vorgeschlagene und später von WALKHOFF modifizierte Versuchstechnik wesentlich vereinfacht werden konnte, ob speziell nicht auch in diesen Fällen mit der Analysen-Quarzlampe die gleichen oder wenigstens ähnliche Effekte erreicht werden konnten.

Bei den mikroskopischen U. V.-Aufnahmen mit auffallendem Licht nach der beschriebenen Anordnung haben wir zuerst ein Schwarzglasfilter so geschnitten, daß es in das Okular eingelegt werden konnte. Da hierbei keine befriedigenden Resultate erzielt wurden, wurde statt dessen ein passend geschnittenes Schwarzglasfilter von oben in die mikroskopische Kamera („Makam" der Firma LEITZ) gebracht. Bei Verwendung von Quarzoptik muß die Differenz in der Scharfeinstellung, die durch die kürzere Brechbarkeit der ultravioletten Strahlen hervorgerufen wird, durch Näherrücken der Platte an das Objekt experimentell ermittelt werden. Bei unserer Anordnung erhielten wir bei stufenweiser Näherung der Platte an das Objekt immer unschärfere Bilder, während umgekehrt bei allmählicher Entfernung der Platte vom Objekt die Schärfe zunahm. Durch eine Zeigervorrichtung mit Skala an der Einstellschraube des Mikroskops kann die Scharfeinstellung nach vorausgegangener stufenweiser Belichtung ermittelt werden. So wurde die erste Mikro-U. V.-Aufnahme mit gewöhnlicher Glasoptik erreicht. Theoretisch bleibt vorläufig die Frage noch ungeklärt, warum bei U. V.-Aufnahmen nach unserer Anordnung trotz der kürzeren Brechbarkeit der ultravioletten Strahlen die Platte vom Objektiv entfernt werden muß. Die Kürze der Belichtungszeit im Gegensatz zur Tageslichtaufnahme spricht für die Wirkung ultravioletten Lichtes.

Die drei Vergleichsaufnahmen wurden also folgendermaßen gemacht:

1. Tageslicht-Aufnahme mit den gewöhnlichen gebräuchlichen Filtern und Mikroskopierlampe.
2. Fluoreszenz-Aufnahme mit Beleuchtung der Analysen-Quarzlampe und Euphos-Filter in der Aufsatz-Kamera.
3. U. V.-Aufnahme mit derselben Beleuchtung und Schwarzglasfilter in der Kamera.

Die drei Abbildungen 51—53 zeigen die mikroskopischen Aufnahmen eines Gewebes aus Kunstseide mit Baumwolle unter folgenden Bedingungen:

Tageslichtaufnahme: Agfa Isorapidplatte	Zettnow-Filter Belichtung 3 Minuten
Fluoreszenzaufnahme: Agfa Isorapidplatte	Euphos-Filter Belichtung 3 Stunden
U. V.-Aufnahme: Diapositivplatte	Schwarzglas-Filter Belichtung 1½ Min.

Der Durchmesser des Schwarzglasfilters der Sendlinger Optischen Glaswerke betrug 2 mm.

Die verschiedene Wirkung der Scharfeinstellung zeigen die Abb. 54—56, bei denen ein gewöhnlicher Zeitungsabschnitt photographiert wurde. Die Abb. 54 wurde aufgenommen nach der Einstellung bei Tageslichtbeleuchtung, bei Abb. 55 war die Platte dem Objektiv genähert, während bei Abb. 56 die Platte vom Objektiv entfernt war. Man sieht auf dieser Aufnahme viel mehr Einzelheiten, als die gewöhnliche Tageslichtaufnahme sie zeigt.

Es steht zu hoffen, daß sich die wesentlich einfachere Aufnahmetechnik in der Histologie und Anatomie bewähren wird.

Zusammenstellung der Literatur

Einleitung

1) PETER PRINGSHEIM, Fluorescenz und Phosphorescenz. Verlag von Julius Springer, Berlin 1928.
2) PETER PRINGSHEIM, Fluorescenz und Phosphorescenz. Verlag von Julius Springer, Berlin 1928. Seite 156—160.
3) HUGO KAUFFMANN, Methoden zur Untersuchung von Fluorescenzerscheinungen. — ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abtlg. 2, Teil 1, S. 131.

I. Apparative Einrichtung

4) H. LEHMANN, Ueber ein Filter für ultraviolette Strahlen und seine Anwendung. Physikal. Ztschr. **11**, 1039 (1910).
5) WOOD, Für ultraviolettes Licht durchlässige Strahlenfilter und ihre Anwendung in der Spektrophotographie. Philos. Magazine (6), **5**, 257 (1903).
6) KÖGEL, Eine neue Ultraviolettbeleuchtungsvorrichtung zur Beobachtung der Fluorescenz. Die chemische Fabrik **1**, 55 (1928).
7) W. LENZ, Die Fluorescenz in der mikrochemischen Analyse. Ztschr. analyt. Chem. **54**, 27 (1915).
8) H. LEHMANN, Luminescenzanalyse mittels der U.V.-Filterlampe. Physikal. Ztschr. **13**, 35 (1912).
9) F. W. MÜLLER-Essen, Analysen-Ultra-Lampe nach Dr. Ing. F. W. Müller-Essen. Chem. Ztg. **52**, 37 (1928).
10) J. PLOTNIKOW, Kurzer Leitfaden der Photochemie. Georg Thieme, Leipzig 1928. S. 18.
11) SIEGMUND SAUBERMANN und KARL ZEISS, Patent Kl. 46, Nr. 260 989. C.*) 1913. II. 186.
12) G. JAECKEL, Die Filterung unsichtbarer Lichtstrahlen und ihre Anwendung für Therapie und Diagnose. Verh. dtsch. Röntgen-Ges. **18**, 93 (1927).
13) F. MÜLLER, Die Analysen-Ultra-Lampe für fluorescenzanalytische Untersuchungen. Die chem. Fabrik 1928, 561.
14) J. WERDER und C. ZÄCH, Ergebnisse einer vergleichenden Prüfung der Analysen-Ultra-Lampe mit Kohlen und der Quecksilberdampflampe. Mittlg. Lebensmittelunters. Hygiene **19**, 339 (1928).
15) B. MARCONNAY, Die Fluorescenzlampe und ihre Anwendung. Die chem. Fabrik 1928, 488.

II. Methodik

a) Qualitative Beobachtungen

16) L. J. BUSSE, Ultraviolette Strahlen und ihre Eigenart. Sollux-Verlag, Hanau 1928.
17) F. A. FÖRSTER, Die Analysen-Quarzlampe. Ztschr. angew. Chem. **40**, 1414 (1927). Apoth. Ztg. **43**, 45 (1928).

*) C. = Chemisches Zentralblatt.

18) M. DUYSTER, Die Hanauer Analysen-Quarzlampe. Pharmac. Tijdschr. Nederl. Indie **3**, 127. C. 1926. I. 3168.
19) H. MICHEL und G. RIEDL, Die praktische Auswertung der Absorptionsverhältnisse der Edelsteine zu ihrer Erkennung und Bestimmung. Mitteil. Staatl. Techn. Versuchsamts **14**, 46 (1925).
20) H. KAUFFMANN u. A. BEISSWENGER, Lösungsmittel und Fluorescenz. Ztschr. physikal. Chem. **50**, 350 (1904).
21) E. WAGNER, Die Analysen-Quarzlampe. Mittlg. der staatl. Optikerschule, Jena **1927**, 27.
22) R. SCHNURMANN, Die Luminescenzanalyse. Umschau **33**, 28 (1928).
23) FR. HEIN und W. RETTER, Ueber die Anwendbarkeit der Analysenquarzlampe bei Gemischen fester Substanzen. Journ. prakt. Chem. **119**, 368 (1928).
24) J. EISENBRAND, Beitrag zur Frage des Schutzes lichtempfindlicher Arzneistoffe durch gefärbte Gläser III. Ueber die Durchlässigkeit von Arzneigläsern durch ultraviolettes Licht. Pharm. Ztg. **74**, 263 (1929).
25) RAPP, Neue verbesserte Methode zur Untersuchung von pharmazeutischen Zubereitungen mit Hilfe langgestreckter Kapillarbilder und der Analysen-Quarzlampe. Pharm. Ztg. **73**, 1585 (1928).
26) C. A. ROJAHN, Neue verbesserte Methode zur Untersuchung von pharmazeutischen Zubereitungen mit Hilfe langgestreckter Kapillarbilder und der Analysen-Quarzlampe. Pharm. Ztg. **74**, 14 (1929).
27) M. HAITINGER und V. REICH, Ueber die Aenderung der Fluoreszenz im ultravioletten Licht. Ztschr. ang. Chemie **41**, 982 (1928).
28) R. E. LIESEGANG, Zur Ultraviolett-Analyse. Ztschr. wiss. Mikroskopie **43**, 517 (1927). C. 1927. I. 1341.

b) Quantitative Messungen

29) W. SCHEFFER, Weiteres über die Untersuchung der Reflexion und der Fluorescenz von Körpern, die mit ultraviolettem Licht bestrahlt werden. Photogr. Industrie **26**, 159 (1928).
30) L. J. DESHA, Fluorometrie, quantitative Analyse durch vergleichende Fluorescenz. Vorläufige Mitteilung. Journ. Americ. Chem. Soc. **42**, 1350. C. 1910. IV. 658.
31) R. FABRE, Ueber ein Verfahren zur spektrophotometrischen Bestimmung von Lösungen fluorescierender Körper. Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 1304 (1925). C. 1926. I. 1464.
32) E. BAYLE, R. FABRE und H. GEORGE, Beitrag zur Untersuchung der Fluorescenz und ihrer Anwendungen. Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 89 (1925). C. 1925. I. 1565.
33) E. BAYLE, R. FABRE und H. GEORGE, Die Fluorescenz und ihre Anwendung. Chim. et Ind. **17**, 179 (1927). C. 1927. I. 3023.
34) A. POLICARD, Anwendung der Spektrophotometrie auf Untersuchungen mit dem Fluorescenzmikroskop. Mikrospektrophotometrie. Bull. d'histol. **2**, 317. C. 1926. II. 1079.
35) F. PERRIN, Das Gesetz von der Abnahme der Fluorescenzvermögens als Funktion der Konzentration. C. r. d. l'Acad. des sciences **178**, 1978 (1924). C. 1924. II. 1057.
36) F. PERRIN, Die Rolle der Viskosität bei Fluorescenzerscheinungen. C. r. d. l'Acad. des sciences **178**, 2252 (1924), C. 1924. II. 1441.
37) J. EISENBRAND, Colorimetrie im Ultraviolett mit Hilfe fluoreszierender Stoffe. Ztschr. ang. Chem. **42**, 447 (1929).

III. Anorganische Verbindungen

38) O. WOLF, Zur Luminescenzanalyse. Chem. Ztg. **36**, 197 u. 1039 (1912).
39) W. LENZ, Die Fluorescenz in der mikrochemischen Analyse. Ztschr. analyt. Chem. **54**, 27 (1915).
40) R. ROBL, Untersuchungen mit der Analysen-Quarzlampe. Luminescenz-Analyse. Ztschr. angew. Chem. **39**, 608 (1926).
41) E. TIEDE und FR. GOLDSCHMIDT, Ueber die Phosphorescenz von Berylliumsulfid und über eine luminescenz-analytische Anordnung besonders für lichtschwache Präparate. Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 758 (1929).
42) EDWARD L. NICHOLS und MABEL K. SLATTERY, Uran als Aktivator. Journ. Opt. Soc. of America **12**, 449. C. 1926. II. 1374.
43) JACOB PAPISH und L. E. HOAG, Der Nachweis von Uran durch ein Photoluminescenz-Verfahren. Proceed. National Acad. Sciences **13**, 726 (1927). C. 1928. I. 1442.
44) HERMANN EITEL, Ueber eine empfindliche Methode des Urannachweises und die Lokalisation des Urans im tierischen Organismus bei der Uranvergiftung. Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **135**, 188 (1928).
45) J. DONAU, Ueber eine neuartige durch die Wasserstoffflamme hervorgerufene Luminescenz an Erdalkali-, besonders Calciumpräparaten, welche Wismut oder Mangan enthalten, sowie über den Nachweis von Spuren der letzteren. Monatshefte f. Chemie **34**, 949 (1913).

IV. Mineralien, Perlen und Edelsteine

46) GEORGE F. KUNZ und CH. BASKERVILLE, Einwirkung von Radium-, Röntgenstrahlen und ultraviolettem Licht auf Mineralien. Chem. News **89**, 1 (1904). C. 1904. I. 399.
47) H. LEHMANN, Das Luminescenzmikroskop, seine Grundlagen und seine Anwendungen. Ztschr. wiss. Mikrosk. **30**, 417 (1914).
48) E. ENGELHARDT, Luminescenzerscheinungen im ultravioletten Licht. Dissertation. Jena 1912.
49) TH. LIEBISCH, Ueber die Fluorescenz der Sodalith- und Willemitgruppe im ultravioletten Licht. Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1912**, 229.
50) A. MIETHE und A. BORN, Die Fluographie von Fossilien. Palaeont. Ztschr. **9**, 343 (1928).
51) DREVERMANN, Versteinerungen im ultravioletten Licht. Senckenb. naturf. Gesell. Natur u. Museum **57**, 193 (1927).
52) H. MICHEL, Die Luminescenzerscheinungen von Perlen im ultravioletten Licht. Dtsch. Goldschmiedeztg. 1926. Nr. 16.
53) J. A. A. LEROUX und E. RAUB, Untersuchung über das Verhalten von echten und gezüchteten Perlen gegenüber ultravioletttem Licht. Ztschr. Physik **48**, 722 (1928).
54) A. v. LOEHR, Tschermaks Min. Petr. Mitt. **31**, 35 (1912).
55) G. RIEDL, Ueber die Unterscheidung einiger Edelsteine von ihren Surrogaten durch Fluorescenz. Fachzeitschr. d. Wiener Juweliere, Gold- und Silberschmiede **6**, Nr. 1—8.
56) H. MICHEL, Die künstlichen Edelsteine. Verlag Wilhelm Diebener G. m. b. H., Leipzig 1926.
57) L. J. SPENCER, Südafrikanisches Vorkommen von Willemit. Die Fluorescenz von Willemit und einigen anderen Zink-Mineralien. Mineralog. Magazine **21**, 388 (1927).
58) L. J. SPENCER, Fluorescenz von Mineralien in ultravioletttem Licht. Amer. Mineralogist **14**, 33 (1928). C. 1929. I. 1557.

59) CH. PARLACHE, Die Phosphorescenz und Fluorescenz der Franklinmineralien. Americ. Mineralogist **13**, 330. C. 1928. II. 1542.
60) E. WAGNER, Zur Fluographie von Fossilien. Paläont. Ztschr. **10**, 215 (1928).

V. Organische Verbindungen

61) FR. CRONER, Fluorescenz von Oelen im ultravioletten Licht. Ztschr. angew. Chem. **39**, 1032 (1926).
62) J. BECKER, Veränderung von Fluorescenzstrahlung von Oelen durch Quarzlichteinwirkung. Münch. med. Wchschr. **73**, 99 (1926).
63) A. MÜLLER, Ueber die Fluorescenz und einige Versuche mit der Analysen-Quarzlampe. Die Riechstoffindustrie 1927, Heft 13.
64) R. MELLIT und M. A. BISCHOFF, Chemische Reaktionen und volumetrische Titrationen. Compt. rend. Acad. Sciences **182**, 1616 (1926). C. 1926. II. 1552.
65) R. ROBL, Umbelliferon als fluorescierender Indikator. Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1725 (1926).
66) L. PETRI, Ueber das Vorhandensein einer Substanz in Pflanzen, die im ultravioletten Licht fluorescierend wird. Atti R. Acad. Lincei (Roma) Rend. (6). **5**, 136 (1927). C. 1927. I. 2659.
67) G. TESTI DRAGONE, Beitrag zum Studium der Fluorescenz des Chlorochroms im ultravioletten Licht. Atti R. Acad. Lincei (Roma) Rend. (6). **6**, 179 (1927). C. 1928. I. 648.
68) P. W. DANCKWORTT und E. PFAU, Der Nachweis des Chlorophylls mit Hilfe der Analysen-Quarzlampe. Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **265**, 560 (1927).
69) L. PETRI, Anwendung von Woodschem Licht in der Phytopathologie. Boll. R. Staz. Industria Pelli **5**, 201 (1927).
70) HOPPE-SEYLER, Ztschr. f. physiolog. Chem. **4**, 201 (1880).
71) TH. VAN DER BOM, Untersuchung über die Fluorescenz des Hämatoporphyrins. Dissertation. Freiburg (Schweiz) 1924.
72) CH. DHÉRÉ, A. SCHNEIDER und TH. V. D. BOM, Photographische Bestimmung der Fluorescenzspektren des Hämatoporphyrins in verschiedenen Lösungsmitteln. Compt. rend. Acad. Sciences **179**, 351. C. 1924. II. 1594.
73) CH. DHÉRÉ, A. SCHNEIDER und TH. V. D. BOM, Ueber die Fluorescenz einiger Metallderivate des Hämatoporphyrins. Compt. rend. Acad. Sciences **179**, 1356 (1924). C. 1925. I. 670.
74) CH. DHÉRÉ und EPHÈGE BOIS, Vergleichende Untersuchungen der Fluorescenzspektren einiger natürlicher und künstlicher Porphyrine. Compt. rend. Acad. Sciences **183**, 321 (1926). C. 1926. II. 1652.
75) P. W. DANCKWORTT und E. PFAU, Die Analysen-Quarzlampe im Dienste der Arzneimittel-Untersuchung. Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **265**, 68 (1927).
76) E. BAYLE und R. FABRE, Untersuchung der Fluorescenz der Gruppe des Isochinolins und des Tetrahydroisochinolins: Papaverin, Narcotin, Hydrastin und ihre Abbauprodukte. Compt. rend. Acad. Sciences **178**, 2181. C. 1924. II. 1158.
77) E. BAYLE und R. FABRE, Untersuchung über die Fluorescenz einiger organischer Verbindungen. Compt. rend. Acad. Sciences **178**, 632. C. 1924. I. 1745.
78) E. BAYLE und R. FABRE, Anwendung der Fluorescenzphänomene zur Identifizierung verschiedener Heilmittel. Journ. Pharm. et Chim. (7), **29**, 535. C. 1924. II. 916.

79) H. GEORGE und E. BAYLE, Spektrophotometrische Definition der Fluorescenzfarben. Compt. rend. Acad. Sciences **178**, 1895. C. 1924. II. 916.
80) E. BAYLE, R. FABRE und H. GEORGE, Beitrag zur Untersuchung der Fluorescenz und ihrer Anwendungen. Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 89. C. 1925. I. 1565.
81) E. BAYLE, R. FABRE und H. GEORGE, Beitrag zum Studium der Fluorescenz und ihrer Erscheinungen. Ann. de méd. lég. **5**, 11 (1925). C. 1926. I. 21.
82) E. BAYLE und R. FABRE, Studium der Fluorescenz als Kriterium der Reinheit organischer Verbindungen. Journ. Pharm. et Chim. (8), **1**, 248. C. 1925. II. 9.
83) E. BAYLE und R. FABRE, Studie über die Ausscheidung der Isochinolinalkaloide, besonders des Hydrastins durch den Urin. Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 605 (1925).
84) R. FABRE, Ueber ein Verfahren zur spektrophotometrischen Bestimmung von Lösungen fluorescierender Körper. Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 1304 (1925). C. 1926. I. 1464.
85) R. FABRE, Beitrag zum Studium der Verwendung von Fluorescenz-Erscheinungen in der biologischen Chemie. Bull. Soc. Chim. biol. **7**, 1024 (1925). C. 1926. I. 1864.
86) E. BAYLE, R. FABRE und H. GEORGE, Die Fluorescenz und ihre Anwendung. Chim. et Ind. **17**, 179. C. 1927. I. 3023.
87) E. BAYLE und H. GEORGE, Schutz vor Fälschung von Geldscheinen Schecks und dergl. F. P. 603 831. C. 1926. II. 516.
88) A. ANDANT, Anwendung der Fluorescenzspektroskopie auf die Untersuchung von Alkaloiden in Pulverform. Compt. rend. Acad. Sciences **185**, 713 (1928).
89) H. STÜBEL, Die Fluorescenz im ultravioletten Licht. Pflügers Arch. d. Physiol. **142**, 1 (1911).
90) F. G. SEGITZ, Ueber chromoisomere Alkali-Enolate des Benzoylacetons. Inaug.-Diss. Leipzig 1928.
91) H. O. ALBRECHT, Ueber die Chemilumineszenz des Aminophtalsäurehydrazids. Ztschr. physikal. Chem. **136**, 321 (1928).
92) C. BÜLOW und W. DIECK, β-Methyl-umbelliferon als fluoreszierender Indikator. Ztschr. analyt. Chem. **75**, 81 (1928).
93) J. EISENBRAND, Die Verwendung kurzwelligen Lichtes zu quantitativen chemischen Untersuchungen. Die Benutzung von im ultravioletten Licht fluoreszierenden Stoffen als Indikatoren in der Maßanalyse, speziell in der Alkali- und Azidimetrie. Pharm. Ztg. **74**, 249 (1929).
94) WADDEL, Journ. of Phys. Chem. **2**, 171 (1898).
95) G. A. BRAVO, Ueber eine Methode zur Titration stark gefärbter Flüssigkeiten. Ind. Chimica **4**, 8. C. 1929. I. 2210.
96) M. TSWETT, Ueber Reicherts Fluorescenz-Mikroskop und einige damit angestellte Beobachtungen über Chlorophyll und Cyanophyll. Ber. dtsch. botan. Ges. **29**, 744 (1911).
97) A. WILSCHKE, Ueber die Fluorescenz der Chlorophyllkomponenten. Ztschr. wiss. Mikrosk. **31**, 338 (1914).
98) K. NOACK, Ueber den Zustand des Chlorophylls in der lebenden Pflanze. Biochem. Ztschr. **183**, 135 (1927).
99) R. HELLER, Die Fluorescenz der Alkaloide und ihre Anwendung bei toxikologischen Untersuchungen. Inter. Ztschr. f. phys. chem. Biologie **2**, 397 (1916).

100) O. MARSCHALL, Ueber Rotations- und Fluorescenzerscheinungen an Chinaalkaloiden. Diss. Jena 1910.
101) P. PRINGSHEIM und O. GERNGROSS, Ueber den Einfluß der Desaggregierung auf die Eigenfluorescenz komplexer Naturstoffe. Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2009 (1928).

VI. Pharmazie und Pharmakognosie

102) R. WASICKY, Das Fluorescenzmikroskop in der Pharmakognosie. Pharm. Post **46**, 877 (1913).
103) R. WASICKY und C. WIMMER, Eine neue Methode des Nachweises der Schalen in Kakao. Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. **30**, 25 (1915).
104) R. WASICKY, Zur Mikrochemie der Oxymethylanthrachinone und über ein Anthraglucoside spaltendes Enzym im Rhabarber. Ber. Dtsch. botan. Ges. **33**, 37 (1915).
105) R. WASICKY, Fluorescenzerscheinungen. Handbuch der prakt. u. wiss. Pharmazie. Verlag Urban und Schwarzenberg, Berlin-Wien 1924. S. 245.
106) H. WISLICENUS, Ueber Probleme der stofflichen Holzforschung. Ztschr. ang. Chem. **41**, 1315 (1928).
107) P. ERNST und E. JENTSCHITSCH, Die Ultraviolett-Kapillaranalyse der pharmazeutischen Drogen. Pharm. Post, z. Z. im Druck.
108) PH. BRETIN und A. LEULIER, Versuche zur Erkennung von Drogen durch die Fluorescenz. Bull. sciences pharmacol. **31**, 360. C. 1925. I. 1352.
109) J. MAHEU, Eine Methode zur Unterscheidung und Wertbestimmung des Rhabarbers, begründet auf der Fluorescenz. Bull. Sciences pharmacol. **35**, 278 (1928).
110) A. ROSENFELD und S. BOLOTNIKOW, Pharm. Journ. (russ.) **1928**, 31. C. 1928. II. 2494.

VII. Technik

a) Gerberei und Papierfabrikation

111) L. MEUNIER und A. BONNET, Ueber die Fluorescenz des Fisetins im Woodschen Licht. Anwendungen. Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 2038 (1925). C. 1925. II. 1637. Journ. Int. Soc. Leather Traders Chemists **9**, 340 (1925). C. 1926. I. 554.
112) L. MEUNIER und A. JAMET, Fluorescenz der Acetonextrakte von Gerbmitteln. Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **10**, 166 (1926). C. 1926. II. 2140.
113) O. GERNGROSS, N. BÁN und G. SÁNDOR, Fluorescenzprobe, ein neuartiger Nachweis künstlicher Gerbstoffe in natürlichen vegetabilischen Gerbextrakten. I. Mitt. Collegium **1925**, 565.
114) O. GERNGROSS und G. SÁNDOR, Die Fluorescenzprobe. Ueber die Fluorescenzerscheinungen natürlicher Gerbstoffextrakte im ultravioletten Licht. II. Mitt. Collegium **1926**, 1.
115) O. GERNGROSS, N. BÁN und G. SÁNDOR, Ueber die Anwendung filtrierten ultravioletten Lichtes für die Erkennung und Unterscheidung von künstlichen und natürlichen Gerbstoffen. Ztschr. angew. Chem. **39**, 694 und 1028 (1926).
116) O. GERNGROSS und G. SÁNDOR, Ueber die Fluorescenzprobe an künstlichen und natürlichen Gerbstoffen. Collegium **1927**, 12.
117) O. GERNGROSS und H. HÜBNER, Notiz über die quantitative Bestimmung von Quebracho-Extrakt in anderen pflanzlichen Gerbextrakten. Collegium **1927**, 431.

118) O. GERNGROSS und H. HÜBNER, Das Fisetin als Ursache der Fluorescein-Reaktion des Quebracho-Extraktes. Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 2094 (1927).
119) O. GERNGROSS, G. SÁNDOR und K. TSOU, Untersuchung über die Adsorption des violett fluorescierenden Stoffes aus Fichtenrindenextrakt und des gelb fluorescierenden aus Quebrachoholz an verschiedenen Adsorbentien. Ein Beitrag zur Frage des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution und Adsorption. Collegium **1927**, 21.
120) H. KIRMREUTHER, E. SCHLUMBERGER und W. NIPPE, Ueber Fluorescenzversuche an technischen Sulfitzellstoffen. Der Papierfabrikant **24**, 106 (1926).
121) C. W. LEUPOLD, Betrachtung zur Fluorescenz der Sulfitzellstoffe. Der Papierfabrikant **24**, 397 (1926).
122) E. HÄGGLUND und T. JOHNSON, Ueber Beziehungen zwischen Fluorescenz und Rotwerden der Sulfitzellstoffe. Ztschr. angew. Chem. **40**, 1101 (1927).
123) O. GERNGROSS und K. TSOU, Ueber die violette Fluorescenz von Sulfitzellstoff und Sulfitzellstoffablaugen. Der Papierfabrikant **24**, 497 (1927).
124) O. GERNGROSS, Ueber die Fluorescenz von Holzzellstoffen und pflanzlichen Gerbextrakten. Der Papierfabrikant **25**, 49 (1927).
125) O. GERNGROSS, Ueber die Fluorescenz von Fichtenrinde, Fichtenholz, Sulfit-Zellstoff und -Ablauge. Ztschr. angew. Chem. **41**, 50 (1928).
126) E. HÄGGLUND und T. JOHNSON, Bemerkung zu dem oben stehenden Aufsatz von O. GERNGROSS. Ztschr. angew. Chem. **41**, 51 (1928).
127) A. F. KITCHING, Die Verwendung ultravioletten Lichtes in der Analyse. Analyst **47**, 206 (1922). C. 1922. IV. 608.
128) S. JUDD LEWIS, Die Fluorescenz der Cellulose und ihrer Abkömmlinge. Journ. Soc. Dyers Colourists **34**, 167 (1918). C. 1919. I. 610.
129) S. JUDD LEWIS, Untersuchung über die Fluorescenz von Cellulose und ihrer Derivate (Zwischenbericht). Journ. Soc. Dyers Colourists **37**, 201 (1921). C. 1922. II. 407.
130) S. JUDD LEWIS, Die quantitative Bestimmung des Fluorescenzvermögens (Spektrofluorescometrie) von Cellulose, Zucker und anderen Substanzen. Journ. Soc. Dyers Colourists **38**, 68. C. 1922. II. 1227.
131) S. JUDD LEWIS, Die quantitative Bestimmung des Fluorescenzvermögens (Spektrofluorescometrie) von Cellulose, Zucker und anderen Substanzen. Journ. Soc. Dyers Colourists **40**, 29. C. 1924. I. 2035.
132) S. JUDD LEWIS, Die quantitative Bestimmung des Fluorescenzvermögens (Spektrofluorescometrie) von Cellulose, Zucker und anderen Substanzen. Journ. Soc. Dyers Colourists **40**, 111. C. 1924. II. 131.
133) M. FALLOT, Untersuchung über die Fluorescenz von Papieren. Chim. et Ind. **19**, 596 (1928). C. 1929. I. 956.

b) Textilindustrie

134) M. NOPITSCH, Die Anwendung der ultravioletten Strahlen in der textilchemischen Unterrichtspraxis. Melliands Textilber. **9**, 136, 241 u. 330 (1928).
135) W. SIEBER und J. KASCHE, Beiträge zur Anwendung der ultravioletten Strahlen für textilindustrielle Untersuchungen. Melliands Textilber. **9**, 234 (1928).
136) L. KUMMERER, Fluorescenz von Textilfärbungen im ultravioletten Licht. Melliands Textilber. **9**, 415 (1928).
137) WM. D. APPEL, Eine Methode zur Messung der Farbe von Textilien. Amer. Dyestuff Reporter **17**, 49. C. 1928. I. 2130.
138) W. WELTZIEN, Die Verwendung der ultravioletten Strahlen bei textilen Untersuchungen I. Seide **33**, 306 (1928).

139) R. CUNZ und R. LASSÉ, Die Analysenquarzlampe im Färbereilaboratorium. Melliands Textilber. 1928, Nr. 12.
140) H. SOMMER, Die Anwendung der ultravioletten Strahlen in der textilchemischen Untersuchungspraxis. Bemerkungen zu dem gleichnamigen Aufsatz von M. NOPITSCH. Melliands Textilber. **9**, 753 (1928).
141) H. SOMMER, Die Analysen-Quarzlampe als Hilfsmittel in der Textilprüfung. Leipz. Monatsschr. Textil-Ind. **43**, 433 u. 479 (1928). Wchbl. Papierfabr. **60**, 9.
142) M. NOPITSCH, Die Erkennung der Kunstseiden mit Hilfe der ultravioletten Strahlen. Kunstseide **10**, 321 (1928).
143) O. GAUMNITZ, Die Folgen der Webereisünden bei der Ausrüstung baumwollener Waren. Melliands Textilber. **7**, 237 (1926).

c) Gummi-Industrie

144) MARTIN KRAHL, Die Anwendung der Analysen-Quarzlampe Original Hanau für die Untersuchung von Weichgummi, insbesondere für die beschleunigte Alterung. Kautschuk **3**, 159 u. 181 (1927).
145) LANGE, Die Beurteilung von Rohgummi und von Vulkanisaten mit Hilfe ultravioletter Strahlen. Gummi-Ztg. 1926, Heft 8.
146) P. G. NAGLE, Die Quecksilberdampflichtbogenlampe, ihre Anwendung in einer Gummiwarenfabrik. Trans. Rubber Ind. **3**, 304 (1927). C. 1928. I. 1812.
147) F. KIRCHHOF, Ueber die Anwendung der Analysen-Quarzlampe im Gummilaboratorium. Kautschuk **4**, 24 (1928).
148) F. KIRCHHOF, Sammelreferat. Kautschuk, **3**, 317 (1927).
149) R. DITMAR und W. DIETSCH, Die Feststellung des Staubmittels auf schwefelchlorürvulkanisierten dünnwandigen Gummiartikeln mit Hilfe der Hanauer Analysen-Quarzlampe. Gummi-Ztg. **42**, 1415 (1928).
150) R. DITMAR und W. DIETSCH, Die Kautschukvulkanisationsbeschleuniger im ultravioletten Licht der Hanauer Analysenquarzlampe. Chem.-Ztg. **52**, 388 (1928).

d) Lack- und Farbenindustrie

151) K. SCHMIDINGER, Die Verwendungsmöglichkeit der Analysenquarzlampe in der Farben- und Lackindustrie. Farben-Ztg. **31**, 2451 (1926).
152) H. WOLFF und W. TOELDTE, Ein Beitrag zur Kenntnis und Prüfung der Harze. Farben-Ztg. **31**, 2503 (1926).
153) A. EIBNER, L. WIDENMAYER und AD. STOIS, Zur Möglichkeit der Beurteilung anorganischer Farbstoffe im Dunkelfelde der Analysen-Quarzlampe. Farben-Ztg. **31**, 2399 (1926).
154) H. WOLFF und W. TOELDTE, Zur Fluorescenz der Farblacke. Farben-Ztg. **32**, 80 (1926).
155) H. WOLFF und W. TOELDTE, Leinöl im Ultraviolettlicht der Quarzlampe. Farbe und Lack 1926, 509.
156) L. MEUNIER und A. BONNET, Ueber die Fluorescenz der pflanzlichen Farbstoffe. Compt. rend. Acad. Sciences **181**, 465 (1925).
157) H. WOLF, Die natürlichen Harze. Monographien aus dem Gebiete der Fett-Chemie. Wiss. Verlagsanstalt, Stuttgart 1928.
158) G. KOSTKA, Der Ultraviolett-Detektor als Hilfsmittel zur Unterscheidung des echten Bernsteins von seinen Imitationen. Chem. Ztg. **53**, 117 u. 138 (1929).
159) H. WIESENTHAL, Analysen-Quarzlampe und chemisch hergestellte Kunststoffe. Kunststoffe **19**, 56 (1929).

e) Silikat-Industrie

160) R. GRÜN und G. KUNZE, Das optische Verhalten der Stoffe des Systems Kalk — Kieselsäure — Tonerde im kurzwelligen Licht. Zement **15**, 677 (1926).
161) A. GUTTMANN, Ueber die Prüfung der Raumbeständigkeit von Hochofenstückschlacke im ultravioletten Licht und die Ursache des Schlackenzerfalls. Stahl und Eisen **46**, Nr. 42 (1926).
162) O. KRAUSE, Anwendung von Röntgenographie und Fluorescenzbestrahlung in der Feinkeramik. Ber. Dtsch. keram. Ges. 8, 114 (130). 1926.
163) L. BLOCH, Die Wirksamkeit der Augenschutzgläser in unsichtbarem Gebiet. Dtsch. Optische Wchschr. 1927, Nr. 40 und 41.
164) ANNEMARIE SCHMÖLZER, Die Anwendungsmöglichkeiten der Ultralampe in der technischen Gesteinsuntersuchung. Die Stein-Industrie 1927 Heft 12.

f) Brennstoff-Industrie

165) M. WITTICH, Fluorescenz von Oelschiefer-Schwelprodukten. Brennstoff-Chem. 1927, Nr. 19.
166) VON SKOPNIK, Chemie im Straßenbau. Chem.-Ztg. **52**, 397 (1928).

g) Zucker-Industrie

167) H. LUNDÉN, Verwendung von ultraviolettem Licht zur Qualitätsbeurteilung von Handelsprodukten. Ztschr. angew. Chem. **41**, 199 (1928).
168) O. SPENGLER, Fortschritte der Rübenzuckerindustrie seit 1924. Ztschr. ang. Chem. **41**, 194 (1928).
169) SANDERA, Ztschr. Zuckerind. Tschechoslowak. Rep. **51**, 237.

h) Seidenraupenzucht

170) A. POLICARD und A. PAILLOT, Untersuchung der Sekretion der Seidenraupe mit Hilfe von filtr. ultravioletten Strahlen. Compt. rend. Acad. Sciences **181**, 378 (1925). C. 1926. I. 792.
171) ARTUR SEGITZ, Neues von der Seidenraupenzucht. Der Spinner und Weber 1926, Nr. 59.

VIII. Biologie und Medizin

172) HELMHOLTZ, Physiologische Optik, 2. Aufl. 1896, S. 284 und 306.
173) HESS, Ueber die Fluorescenz an den Augen von Insekten und Krebsen. Pflügers Arch. Physiol. **137**, 339 (1911).
174) HESS, Beiträge zur Kenntnis des Tapetum lucidum im Säugetierauge. Arch. vergl. Ophthalmol. **2**, 3 (1911).
175) KÖHLER, Ztschr. wiss. Mikrosk. **21**, 163 (1904).
176) GOLDSTEIN, Ueber die Untersuchung der Emissionsspektra fester aromatischer Substanzen mit dem Ultraviolettfilter. Phys. Ztschr. **12**, 614 (1911).
177) KOWALSKI, J. d. Bull. de la société fribourgeoise des sciences naturelles **19**, 32 (1911).
178) H. STÜBEL, Die Fluorescenz tierischer Gewebe im ultravioletten Licht. Pflügers Arch. Physiol. **142**, 1 (1911).
179) PH. KELLER, Fluorescenzerscheinungen an der menschlichen Haut. Dermatolog. Wchschr. 82, 457 (1926).

180) S. BOMMER, Hautuntersuchung im gefilterten Quarzlicht. Dermatolog. Wchschr. **82**, 637 (1926). Klin. Wchschr. **6**, 1142 (1927).
181) A. A. HYMANS VAN DEN BERGH und HYMAN, Ueber Porphyrine. Koningkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. **36**, 1096 (1927). C. 1928. I. 1675.
182) PH. KELLER, Zur Klinik der Hyphomykosen, insbesondere der dyshidrosiformen Epidermophytien. Zugleich ein Beitrag zur regionären Verbreitung der Hyphomyzeten. Die Pilzflora Oberbadens. Dermatolog. Ztschr. **49**, 33 (1926).
183) MARGOTT und DEVÈZE, Ref. Zentralbl. f. Haut- u. Geschlechtskrankheiten **19**, 385 (1926). Bull. de la soc. de science méd. et biol. de Montpellier et du Languedoc méditerranéen **6**, 375 (1925).
184) H. FUHS, Ueber die Verwendung des Woodschen Lichtes in der Dermatologie. Dermatolog. Ztschr. **50**, 16 (1927).
185) S. BOMMER, Fluorescenzerscheinungen an inneren Organen. Klin. Wchschr. **6**, 1705 (1927).
186) J. TURCHINI und J. MILLOT, Ueber die Fluorescenz im filtrierten ultravioletten Lichte (Woodsches Licht) bei Spinndrüsen und gewissen Elementen im Blut der Spinnen. Compt. rend. Soc. biol. **94**, 171 (1926). Ber. ges. Physiol. **36**, 368 (1926).
187) E. DERRIEN, Vorläufige Mitteilung über einige neue Tatsachen zur Naturgeschichte tierischer Porphyrine. Compt. rend. de la soc. de biol. **91**, 634 (1924).
188) E. DERRIEN und J. TURCHINI, Ueber die Anhäufung eines Porphyrins in der Harderschen Drüse der Nagetiere von Genus Mus und über die Art seiner Exkretion. Compt. rend. de la soc. de biol. **91**, 637 (1924).
189) E. DERRIEN und J. TURCHINI, Neue Untersuchungen über rote Fluorescenz bei Tieren. Compt. rend. de la soc. de biol. **92**, 1030 (1925).
190) E. DERRIEN und J. TURCHINI, Ueber die rote Fluorescenz verschiedener tierischer Gewebe und Sekrete im ultravioletten Licht. Compt. rend. de la soc. de biol. **92**, 1028 (1925).
191) A. POLICARD, Anwendung der Fluoroskopie bei Gewebeuntersuchungen. Bull. d'Histol. **2**, Nr. 5 (1925).
192) R. FABRE, Beitrag zum Studium der Anwendung der Fluorescenzerscheinungen in der biologischen Chemie. Bull. Soc. chim. biolog. **7**, 1024 (1925).
193) A. POLICARD und A. LEULIER, Die Charakterisierung des Harn-Hämatoporphyrins und des Harn-Urobilins durch die Woodsche Lampe. Compt. rend. Soc. biol. **91**, 1422 (1924). Ber. ges. Phys. **32**, 111 (1925).
194) A. POLICARD, Ueber die Fluorescenzphänomene der Gewebe im Woodschen Licht. Anwendung auf die Histologie des menschlichen Ovariums. Compt. rend. Acad. Sciences **179**, 1287 (1924).
195) E. NEWTON HARVEY, Bioluminescenz und Fluorescenz der Lebewesen. Amer. journ. Physiol. **77**, 555 (1926). Ber. ges. Physiol. **40**, 44 (1927).
196) E. NEWTON HARVEY, Fluorescenz und Hemmung der Leuchtfähigkeit von Ctenophora im ultravioletten Licht. Amer. Journ. Physiol. **72**, 218 (1925). Ber. ges. Physiol. **34**, 161 (1926).
197) O. DUBOSCQ und J. TURCHINI, Die Fluorescenz der tegumentären Wundstellen der Squilla mantis Rond. im Wood-Licht. Compt. rend. Soc. biol. **93**, 1090 (1925). Ber. ges. Physiol. **38**, 366 (1927).
198) ARLOING, POLICARD und LANGERON, Compt. rend. Soc. Biol. **1925**, 261.

199) R. GASSUL und A. ZOLKOVIC, Ueber Differenzierungsversuche an Bakterienkulturen mit Hilfe der sogenannten Woodschen Strahlen. Ztrbl. Bakter. Parasitenkunde I. Abt. **104**, 503 (1927).
200) CH. DHÉRÉ und S. SOBOLEWSKI, Compt. rend. Soc. Biologie **70**, 511 (1911).
201) SORBY, zitiert nach HAMMARSTEN, Lehrbuch der physiol. Chemie, 9. Aufl., S. 502.
202) A. POLICARD, Studie über das Aussehen von experimentellen Tumoren bei der Untersuchung im Woodschen Licht. Compt. rend. Soc. Biologie **21**, 1423 (1924). Ber. ges. Physiol. **31**, 220 (1925).
203) CH. DHÉRÉ und CHR. BAUMELER, Ueber das Porphyrin der Haut von Arion empiricorum. Compt. rend. Soc. Biologie **99**, 726 (1928).
204) R. HELLER, Die Fluorescenz der Hämoglobinderivate und ihre Bedeutung für den forensischen Blutnachweis. Viertelj. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen (3) **51**, 219 (1916).
205) E. DERRIEN, Porphyrine und parasitische Würmer. Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 480 (1927). Ber. ges. Phys. **42**, 48 (1928).
206) E. DERRIEN und J. TURCHINI, Ueber die Anwendung der Fluorescenz-Erscheinungen in der Anatomie und Histologie. Compt. rend. de l'association des anatomistes **20**, 177 (1925).
207) E. DERRIEN, Ueber die Biologie der natürlichen Porphyrine. Bull. Soc. Chim. biol. **8**, 218 (1916).
208) R. M. MAYER, Ueber den Porphyrin- und Blutfarbstoffwechsel der Hefezelle. Ztschr. physiol. Chem. **177**, 47 (1928).
209) A. A. HYMANS VAN DEN BERGH und A. J. HYMAN, Studien über Porphyrine. Dtsch. med. Wchschr. **54**, 1492 (1928).
210) W. HAUSMANN, Strahlentherapie **3**, 112 (1913).
211) H. LANGECKER, Zur Fluorescenzbeobachtung bei den Porphyrinen. Ztschr. physiol. Chem. **150**, 1 (1921).
212) R. FABRE und H. SIMONNET, Beitrag zum Studium der Sulfonalvergiftung. Lokalisierung des Sulfonals und des Hämatoporphyrins. Bull. Soc. Chim. biol. **7**, 1129 (1925). C. 1926. I. 437.
213) R. FABRE und H. SIMONNET, Beitrag zur Kenntnis der Sulfonalintoxikation. Lokalisation des Sulfonals und Hämatoporphyrins. Journ. Pharm. et Chim. (8) **2**, 225 (1925). C. 1925. II. 413.
214) R. FABRE und H. SIMONNET, Beitrag zur Kenntnis der Sulfonalintoxikation. Lokalisation des Sulfonals und Hämatoporphyrins. Compt. rend. Soc. Biologie **92**, 1026. C. 1925. II. 413.
215) M. BORST und H. KÖNIGSDÖRFFER JR., Untersuchungen über Porphyrie mit besonderer Berücksichtigung der Porphyria congenita. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1929.
216) J. TURCHINI, Neue Beobachtungen mit dem Wood-Licht. Compt. rend. des séances Soc. Biologie. **93**, 1088 (1925). Ber. ges. Physiol. **38**, 657 (1927).
217) P. R. PEACOCK, Quantitative Angaben über Gewebsreaktionen bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. Lancet **209**, 369 (1925). Ber. ges. Physiol. **35**, 204 (1926).
218) A. C. GUILLAUME, Les radiations lumineuses en physiologie et thérapeutique. Masson et Cie, Paris 1927.
219) NOGIER, Die Nutzbarmachung des Woodschen Lichtes zur Diagnostik der Hautausschläge. Arch. d'élect. méd. **33**, 97 (1925). Ztbl. Hautkrkh. **19**, 386 (1926).

220) J. MEYER und SAIDMANN, Anwendung der Woodschen Lampe zur Diagnose in der Dermatologie. Dermat. Wschr. **82**, 404 (1926). Dermat. Ztschr. **47**, 206 (1926).

221) RORBURGH, Fluorescenz der von Pilzerkrankungen befallenen Haare im Ultraviolettlicht. Dermat. Ztschr. **51**, 372 (1928).

222) H. GOODMANN, Fluorescenz speziell in der Dermatologie. Dermat. Wschr. **87**, 957 (1928).

223) H. LEWIN, Die ultravioletten Strahlen in der Diagnostik. Dermat. Wschr. **82**, 850 (1926).

224) P. WELS, Der Einfluß kurzwelliger Strahlen auf die Fluorescenz von Eiweißkörpern und ihren Spaltprodukten. Pflügers Arch. Physiolog. **219**, 738 (1928).

IX. Lebensmittelchemie

225) G. POPP, Die Verwendung ultravioletten Lichtes bei der Untersuchung von Nahrungsmitteln. Ztschr. Unters. Lebensmittel **52**, 165 (1926).

226) J. VOLMAR, Anwendung der Fluorescenzerscheinungen bei der Analyse von Nahrungsmitteln. Journ. Pharmac. Chim. **5**, 435 (1927). C. 1927. II. 182.

227) W. EKHARD, Die ultravioletten Strahlen im Dienste der Nahrungsmitteluntersuchung. Ztschr. Spiritusind. **50**, 4 (1927).

228) A. VAN RAALTE, Anwendung von ultraviolettem Licht. Chem. Weekl. **23**, 580 (1926). C. 1927. I. 663.

229) E. FEDER und L. RATH, Unter der Analysenquarzlampe fluorescierendes und paraffinhaltiges Schweineschmalz. Ztschr. Unters. Lebensmittel **54**, 321 (1927).

230) K. SCHÜTZLER, Analytische Verwendung ultravioletter Strahlen in der Milchwirtschaft. Milchwirtschaftl. Forschungen **4**, 352 (1927).

231) O. GERNGROSS und M. SCHULZ, Ueber die Fluorescenz der Kuhmilch im filtrierten Ultraviolettlicht. Chem. Ztg. **51**, 501 (1927). Milchwirtsch. Forschungen **6**, 567 (1928).

232) F. M. LITTERSCHEID, Anwendung der Luminescenz-Erscheinung bei der Untersuchung von Milchschmutz. Ztschr. Unters. Lebensmittel **53**, 263 (1927).

233) BUREAU OF STANDARDS, Fluorescenz als Mittel zum Nachweis der Beimengung von raffiniertem, für Genußzwecke brauchbarem Olivenöl. Journ. Franklin Inst. **204**, 805 (1927). C. 1928. I. 1340.

234) A. ANDANT, Anwendung der Fluorescenzspektroskopie auf die Untersuchung organischer Verbindungen. Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 1068 (1927). C. 1927. II. 2212.

235) H. MARCELET, Prüfung einiger Lebertranarten im Woodlicht. Compt. rend. Acad. Sciences **186**, 226 (1927). C. 1928. I. 1798.

236) V. REICH und M. HAITINGER, Ueber das Verhalten von Trauben- und Obstwein im ultravioletten Licht. Babofestschrift Klosterneuburg 1927. Allgem. Weinzeitg. **44**, Nr. 18 (1927). Allgem. Weinzeitg. **44**, Nr. 6 (1927). Allgem. Weinzeitg. **44**, Nr. 7 (1927).

237) F. M. LITTERSCHEID, Anwendung der Luminescenz-Erscheinungen bei der Untersuchung von Trauben- und Obstweinen. Ztschr. Unters. Lebensmittel **54**, 294 (1927).

238) K. MÜLLER, E. VOGT und A. RAESCH, Neue Methoden zum Nachweis von Obstwein in Traubenwein. Ztschr. Unters. Lebensmittel **53**, 331 (1927).

239) J. WERDER und C. ZÄCH, Zur Unterscheidung von Trockenbeerwein und Naturwein mit Hilfe der Analysenquarzlampe. Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene Heft 1 (1928).

240) M. HAITINGER und V. REICH, Ueber das Verhalten von Pflanzensäften im ultravioletten Licht. Allg. Wein-Zeitg. 1927, Nr. 22.

241) G. CAPELLI, Das Woodsche Licht zum Nachweis von Sojabohnenmehl in Getreidemehl. Annali Chim. appl. **17**, 308 (1927). C. 1927. II. 1630.

242) G. CAPELLI, Verwendung des Woodschen Lichtes zur Auffindung von fremden, schädlichen Samen (Unkraut) und mineralischen Fremdsubstanzen im Getreidemehl. Annali Chim. appl. **17**, 513 (1927). C. 1928. I. 765.

243) F. ALBRECHT, Die Gerste im Lichte der Hanauer Analysenquarzlampe. Wchschr. Brauerei **44**, 459 (1927).

244) J. E. H. VAN WAEGENINGH und J. E. HEESTERMANN, Bestimmung des Alters von Eiern mit Hilfe der Ultraviolett-Fluorescenz. Chem. Weekbl. **24**, 622 (1927). C. 1928. I. 985.

245) F. M. LITTERSCHEID, Anwendung der Luminescenz-Erscheinungen bei der Untersuchung von Apfelkraut und Rübenkraut. Ztschr. Unters. Lebensmittel **55**, 175 (1928).

246) LAHNSTEIN, Verwendung des ultravioletten Lichtes bei zollamtlichen Warenuntersuchungen. Zollrundschau 1927, Nr. 18.

247) M. HAITINGER, H. JÖRG und V. REICH, Ueber das Verhalten von Fetten und Oelen im ultravioletten Licht. Ztschr. ang. Chem. **41**, 815 (1928).

248) H. P. STADLER, Der Nachweis der Margarine in Butter. Ztschr. Unters. Lebensmittel **55**, 404 (1928).

249) F. WEISS, Beiträge zur Untersuchung von Schmalz in ultraviolettem Licht. Ztschr. Unters. Lebensmittel **56**, 341 (1928).

250) A. VAN RAALTE, Die Luminescenz von Oelen und Fetten. Chem. Weekbl. **25**, 544. Ztschr. Unters. Lebensmittel **56**, 195 (1928).

251) J. GROSSFELD, Ein neues Mittel zur Erkennung von verdorbenen und daraus wieder aufgearbeiteten Speisefetten. Ztschr. Unters. Lebensmittel **55**, 376 (1928).

252) A. VAN DRUTEN, Die Luminescenz einwandfreier holländischer Schmalze im ultravioletten Licht. Ztschr. Unters. Lebensmittel **57**, 60 (1929).

253) J. F. CARRIÈRE, Die Fluorescenz von Oelen und Fetten. Chem. Weekbl. **25**, 632. C. 1929. I. 321.

254) FREHSE, Anwendung des Woodlichtes zur Prüfung von Olivenölen. Ann. Falsifications **18**, 204 (1925). C. 1925. II. 992.

255) A. BAUD und COURTOIS, Nachweis von raffinierten Olivenölen in Jungfernölen. Ann. Falsifications **20**, 574 (1927). C. 1928. I. 1471. Journ. Pharmac. Chim. (8) **120**, 215. C. 1928. I. 2472.

256) A. BAUD und COURTOIS, Nachweis von raffinierten Olivenölen in natürlichen Olivenölen. Ann. Chim. analyt. appl. (2) **10**, 11. C. 1928. I. 2140.

257) R. MARCILLE, Reaktion der Oele im ultravioletten Licht. Ann. Falsifications **21**, 189, C. 1928. II. 2472.

258) R. STRATTA und A. MANGINI, Ueber die Fluorescenz italienischer Olivenöle im Woodschen Licht. Giorn. chim. ind. appl. **10**, 205. C. 1928. II. 1402.

259) A. G. NASINI, Beobachtungen bei der Analyse von Fetten im Woodschen Licht. Ann. Chim. appl. **19**, 46 (1929).

260) SPOLVERINI, Ueber die Fluorescenz der Milch. Experimentelle Untersuchungen über Milch zur Säuglingsernährung. Riv. Italiana di Actinologia **2**, Nr. 9 (1927). C. 1928. II. 1276.
261) SPOLVERINI, Die Fluorescenz und die Konservierung bestrahlter Nahrungsmittel. Experimentelle Untersuchungen über die Nahrung der Kindheit. Riv. Italiana di Actinologia **2**, 1 (1927). C. 1928. II. 1275.
262) KIEFERLE, Die Anwendung der Hanauer Analysen-Quarzlampe bei der Untersuchung von Molkereiprodukten. Südd. Molkerei-Ztg. 1928, Nr. 50.
263) D. MIGLIACCI, Ueber die Ursachen der Fluorescenz von Milch und Wein im ultravioletten Licht. Boll. chim. farmac. **67**, 673 (1928). C. 1929. I. 1061.
264) J. WERDER und C. ZÄCH, Zur Unterscheidung von Trockenbeerwein und Naturwein mit Hilfe der Analysenquarzlampe. Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **19**, 60 (1928) u. **19**, 2—3 (1928).
265) —, nach „Deutsches Weinblatt" vom 10. III. 1929.
266) H. WÜSTENFELD und H. KREIPE, Das Verhalten von Spritessig und Essigessenz im ultravioletten Licht der Hanauer Quarzlampe. Die deutsche Essigindustrie **32**, 345 (1928).
267) G. ORBÁN und J. STITZ, Die Fluorescenz der Honige im ultravioletten Licht. Ztschr. Unters. Lebensmittel **56**, 467 (1928).
268) M. HAITINGER und V. REICH, Ueber das Verhalten einiger landwirtschaftlicher Produkte im ultravioletten Licht. Fortschr. d. Landwirtschaft **3**, 433 (1928).
269) C. VON WAHL, Ueber die Möglichkeit der Verwendung der ultravioletten Strahlen in der Futtermittelkontrolle. Fortsch. d. Landwirtschaft **3**, 979 (1928).
270) J. TAUSZ und H. RUMM, Ueber die Anwendung der Analysenquarzlampe zur Beurteilung von Getreidekörnern. Ztschr. ges. Mühlenwesen **5**, 113 (1928).
271) G. GENTNER, Ueber die Verwendbarkeit von ultravioletten Strahlen bei der Samenprüfung. Prakt. Blätter f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz **6**, 166 (1929).
272) L. LINSBAUER, Ueber Fluorescenzerscheinungen an Wurzeln. Botan. Archiv **23**, 441 (1929).
273) H. P. KAUFMANN, Neue Anwendungen physikalischer Methoden in der Fettanalyse. Vortragsreferat Ztschr. ang. Chem. **41**, 1123 (1928).
274) W. SPROESSER, Absorptionsspektra und Fluorescenz von Fetten. Chem. Umschau Fette, Oele, Wachse, Harze **35**, 325 (1928).
275) B. T. SQUIRES und J. H. JEFFRÉE, Ein einfaches Ultraviolett-Fluorometer. Journ. scient. instruments **5**, 273. C. 1928. II. 2172.
276) BLASER und GIRSBERGER, Feststellung des Mineralfettgehaltes von gewaschenem Gewebe. (Privatmitteilung.)

X. Gerichtliche Chemie (Kriminalistik)

277) C. J. VAN LEDDEN-HULSEBOSCH, Verwendung der ultravioletten Strahlen in der Kriminalistik. Arch. f. Kriminologie **78**, 1 (1926).
278) RUBNER, Ultraviolette Strahlen und unsichtbare Geheimschriften. Arch. f. Kriminologie **79**, 4 (1926).
279) Dr. BEIN und H. J. BRAUN, Quarzlampen-Analyse. Chem. Ztg. **52**, 318 (1928).
280) W. SCHEFFER und P. MÜLLER, Neue Anwendung der Quarzlampe in der Kriminalistik. Techn. Rundschau, Wochenschr. d. Berliner Tageblattes **33**, Nr. 40 (1927).

281) H. TÜRKEL, Die ultraviolette Strahlung in der modernen Kriminalistik. Intern. Oeffentl. Sicherheit 1926. Nr. 15.
282) E. GLIMM und H. SCHRÖDER, Nachweis von Banknotenfälschungen durch ultraviolette Strahlen. Kriminologie 1928.
283) C. J. VAN LEDDEN-HULSEBOSCH, Moderne Dokumentenuntersuchung. Probevorlesung. Amsterdam 1923.
284) E. MÜLLER, Ultraviolette Strahlen als Hilfsmittel beim Prüfen von Briefmarken. Die Postmarke 120, 1926.
285) O. STINER, Die Quarzlampe als Mittel zur Erkennung von Fälschungen und Verfälschungen. Berner Briefmarken-Ztg. **19**, 147 (1927).
286) G. RICHTER, Die Wirkung der Quarzlampe auf dem Gebiete unserer Liebhaberei. Germinalberichte 25 (Jahrgang 32) **13** (1928). Das Postwertzeichen 1926, Nr. 1. Köhlers philatelistisches Magazin 1926, Nr. 4. Berliner Briefmarkenztg. 1926, Nr. 9. Berichte des Vereins Leipziger Briefmarken-Börse 1926, Nr. 11.
287) P. R. KÖGEL, Die Palimpsestphotographie. Wilh. Knapp, Halle a. S. Arch. f. Kriminologie **71**, 85. Die Naturwissenschaften 1922, Heft 43. Enzyklopädie der Photographie, Heft 96.
288) C. J. VAN LEDDEN-HULSEBOSCH, Die Unterscheidung frischer Tintenschrift. Arch. f. Kriminologie **80**, Nr. 4 (1927). Pharmaz. Weekbl. **64**, 322. C. 1927. I. 3172.
289) H. FISCHER, Die physikalische Chemie in der gerichtlichen Medizin und in der Toxikologie mit spezieller Berücksichtigung der Spektrographie und der Fluorescenzmethoden. Verlag A. Rudolf, Zürich 1925.
290) R. GASSUL, Ueber den analytischen Wert der filtrierten ultravioletten (sog. Woodschen) Strahlen für Kriminalistik, Biologie und Medizin. Dtsch. med. Wschr. **54**, 918 (1928).
291) R. MAURER, Neue Methode zur Feststellung von Uebermalungen an Kunstwerken und eine Neuerung auf dem Gebiete der Restaurierung derselben. Phot. Korrespondenz **64**, 200 (1928).
292) G. BUHTZ, Eine Gefangenengeheimschrift mit einem verordneten Medikament. Dtsch. Polizei-Archiv **5**, 314 (1926).
293) R. GOLONSKO, Die Bedeutung der Fluorescenzerscheinungen für Spurenuntersuchungen in der gerichtlichen Medizin. Inaug.-Diss. Zürich 1916.
294) R. HELLER, Eine neue optische Methode zur Auffindung von Spermaspuren. Vjschr. gerichtl. Med. (3) **50**, 37 (1915).
295) C. GORONCY, Beitrag zur Fleckdiagnose in Wäschestoffen. Kriminal. Monatsh. 1927, Heft 9.

XI. Photographische Wiedergabe von Lumineszenzbildern

296) H. MIETHE, Ueber die Photographie von Fossilien bei ihrem eigenen Fluorescenzlicht. Photogr. Korrespondenz **63**, 69 (1927).
297) W. SCHEFFER, Sehen und Photographieren bei Beleuchtung mit ultraviolettem Licht. Photogr. Ind. **26**, 128 (1928).
298) G. KÖGEL, Die äquimensurale Ultraviolett- und Fluorescenzphotographie. Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abtlg. II, Physikalische Methoden Teil 2, Heft 7, Urban und Schwarzenberg, Berlin-Wien 1928.
299) G. KÖGEL, Die unsichtbaren Strahlen im Dienste der Kriminalistik. Verlag Ulr. Moser, Graz 1928.
300) E. WAGNER, Zur Fluographie der Fossilien. Ein neues und einwandfreies Filter. Paläontol. Ztschr. **10**, 298 (1928).

XII. Mikroskopische Beobachtungen und Mikrophotographien

(siehe dazu Nr. 6, 38, 39, 47, 48, 102, 105, 178)

301) O. HEIMSTÄDT, Das Fluorescenzmikroskop, Ztschr. wiss. Mikr. **28**, 330 (1911).

302) K. L. NOACK, Weitere Untersuchungen über das Wesen der Buntblättrigkeit bei Pelargonien. Verh. d. phys.-med. Ges. zu Würzburg. N. F. **50**, 47 (1925).

303) S. v. PROVAZEK, Über die Fluorescenz von Zellen. Kleinwelt. Bd. 6. 1914.

304) A. WILSCHKE, Über die Fluorescenz der Chlorophyllkomponenten. Ztschr. wiss. Mikr. **31**, 338 (1914).

305) P. METZNER, Das Mikroskop. Verlag von Franz Deuticke, Leipzig und Wien. 1928.

306) F. F. LUKAS, Mikroskop und ultraviolettes Licht. Iron Age **117**, 555. C. 1926. I. 2963.

307) P. METZNER, Ein einfaches Fluorescenzmikroskop. Ztschr. wiss. Mikr. **45**, 51 (1928).

Anhang

„Ultraviolett"-Aufnahmen.

308) O. MENTE, Die ultravioletten Strahlen in der Photographie. Ztschr. f. Reproduktionstechnik **15**, 42 u. 58 (1913).

309) H. C. JAQUET, Kurzwellige Strahlung im Dienste der Photographie. Photogr. Korrespondenz **64**, 203 (1928).

310) KÖHLER, Mikrophotographische Untersuchungen mit ultraviolettem Licht. Ztschr. wiss. Mikr. Band **21** (1904).

311) H. STÜBEL, Morphologische Veränderungen des gereizten Nervens. Pflügers Arch. Physiol. **149**, 1 (1913).

312) H. SCHRÖTTER, Ueber das Verhalten des Nervengewebes bei Untersuchung im ultravioletten Licht nach A. KÖHLER. Wien. med. Wschr. **72**, 1199 (1922).

313) KÖNIG, Mikroskopische Beobachtungen am Knorpelgewebe mit ultraviolettem Licht. Verh. phys.-med. Ges. Würzburg **49**, 160 (1927).

314) WALKHOFF, Darstellung feinster Strukturen durch ultraviolettes Licht. Sitzgsber. Ges. Morph. u. Physiol. München **33**, 7 (1922).

315) WALKHOFF, Die Darstellung feinster Gewebsstrukturen mittels ultravioletten Lichtes. Verh. phys.-med. Ges. Würzburg **49**, 159 (1924).

Tafel I

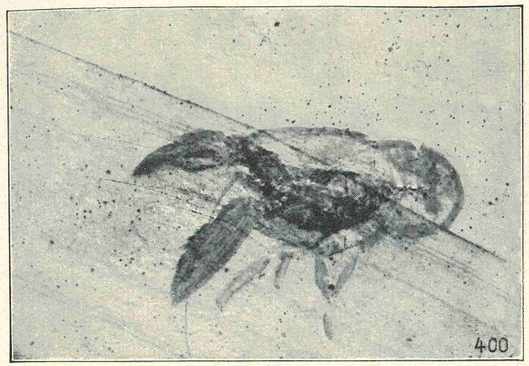


Abb. 10. Panzerkrebs-Abdruck auf Solnhofener Kalk im Tageslicht (Miethe)

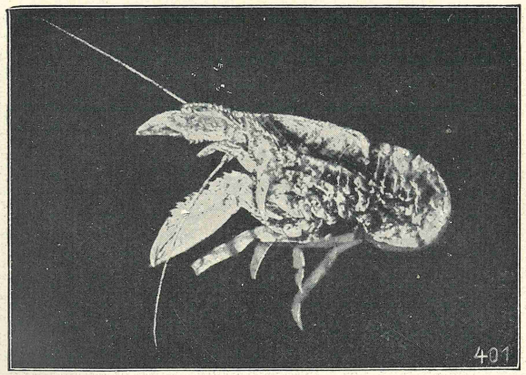


Abb. 11. Panzerkrebs-Abdruck auf Solnhofener Kalk im Fluoreszenzlicht (Miethe)

Tafel II

Abb. 12. Fischfossil, Leptolepis sprattiformis, im Tageslicht

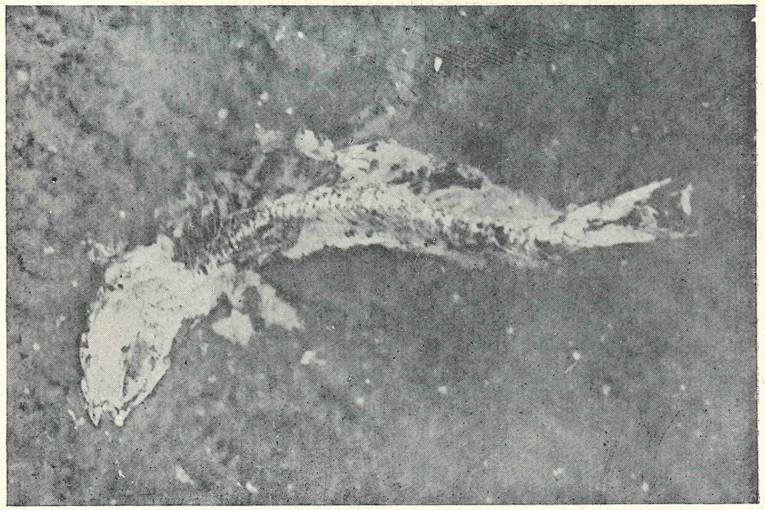


Abb. 13. Fischfossil, Leptolepis sprattiformis, im Fluoreszenzlicht

Tafel III

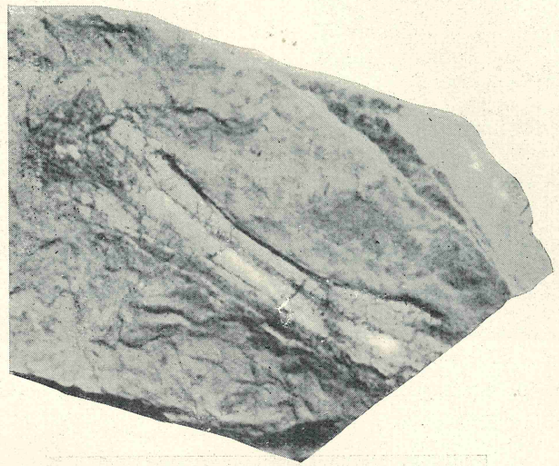


Abb. 14. Knochenreste in schlesischem Muschelkalk im Tageslicht

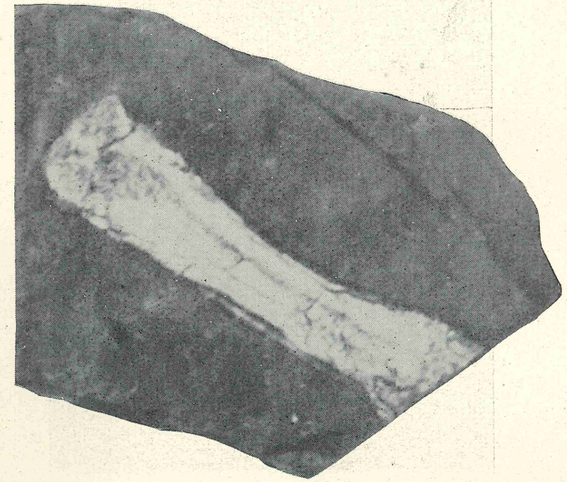
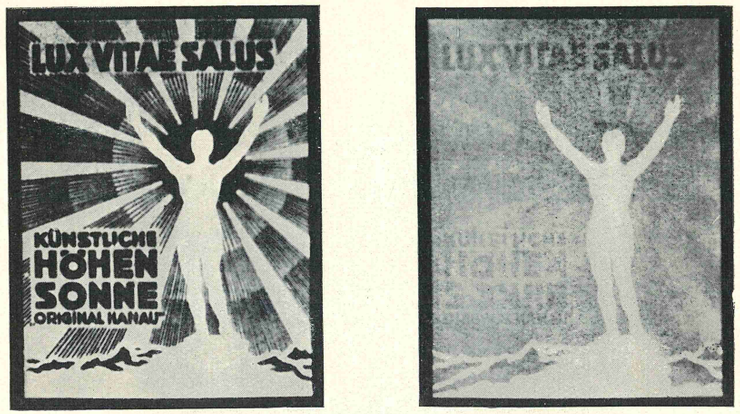


Abb. 15. Knochenreste in schlesischem Muschelkalk im Fluoreszenzlicht

Tafel IV



Reklamebild der Hanauer Quarzlampengesellschaft

Abb. 16. Im Tageslicht (Negativ) Abb. 17. Im Fluoreszenzlicht

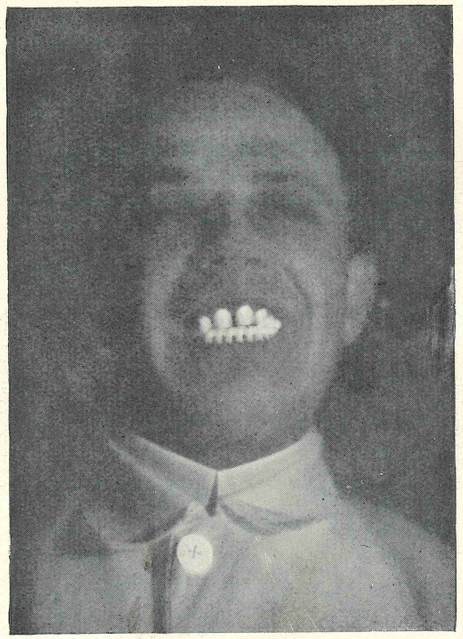


Abb. 18. Leuchten menschlicher Zähne im Fluoreszenzlicht

Tafel V

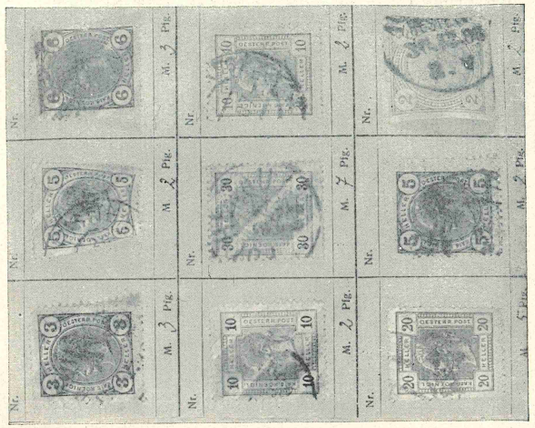


Abb. 20. Briefmarken im Fluoreszenzlicht

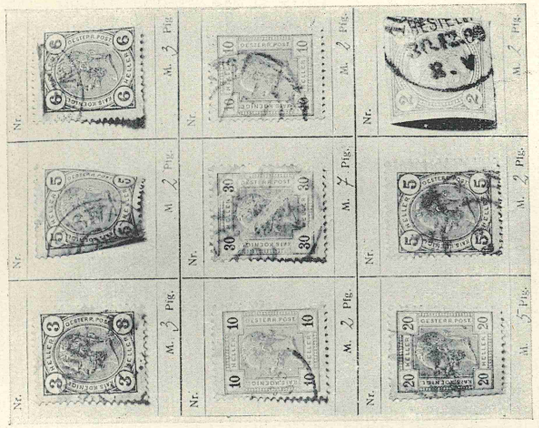


Abb. 19. Briefmarken im Tageslicht

Tafel VI

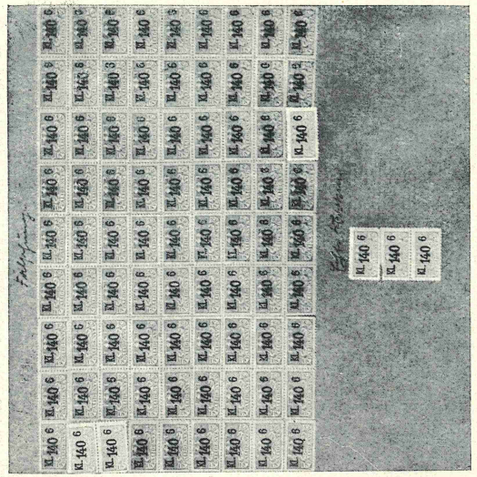


Abb. 22. Im Fluoreszenzlicht

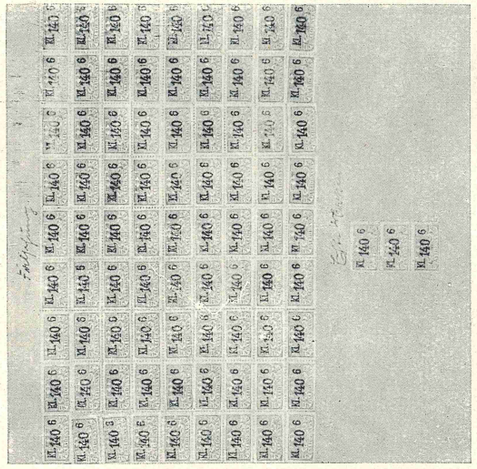


Abb. 21. Im Tageslicht

Echte und gefälschte Invalidenmarken

Tafel VII

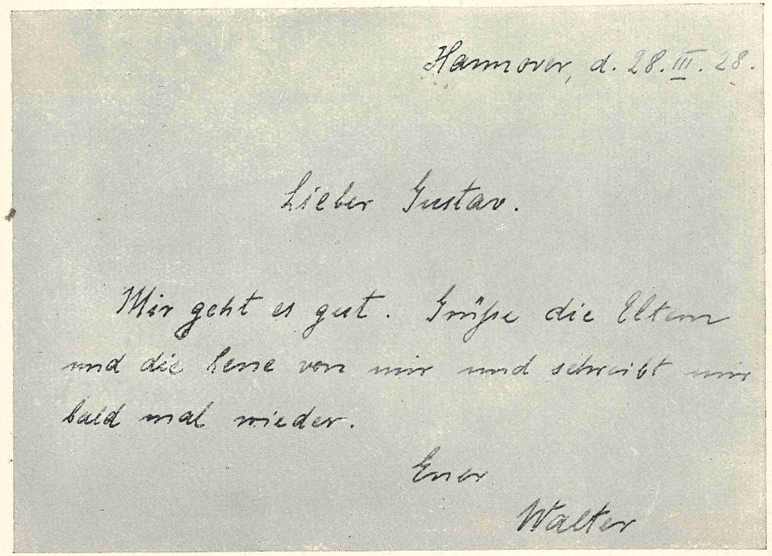


Abb. 23. Geheimschrift mit Urin im Tageslicht

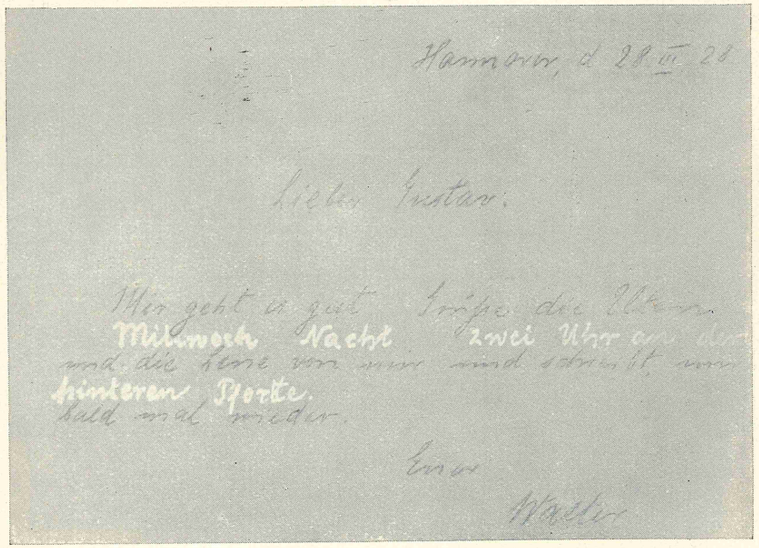


Abb. 24. Geheimschrift mit Urin im Fluoreszenzlicht

Abb. 25. Echter Zehnmarkschein im Fluoreszenzlicht

Abb. 26. Falscher Zehnmarkschein im Fluoreszenzlicht

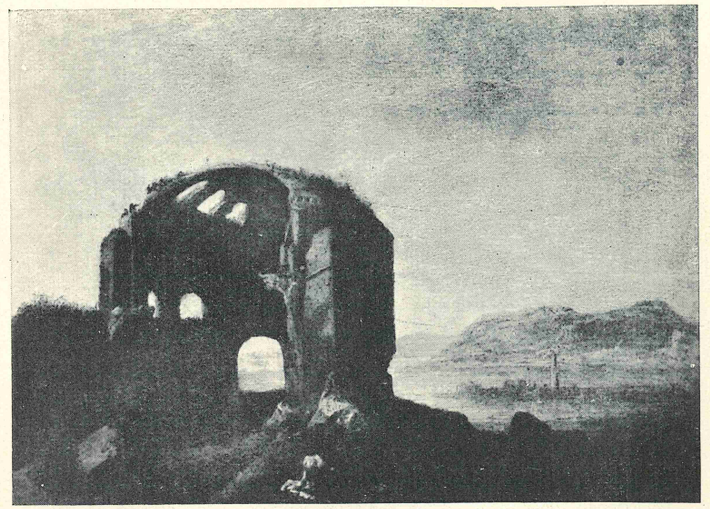


Abb. 27. Übermaltes Ölbild im Tageslicht

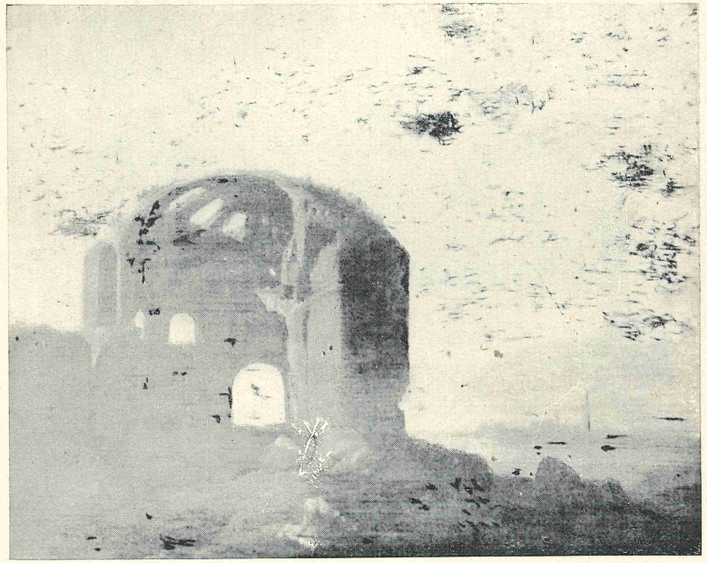


Abb. 28. Übermaltes Ölbild im Fluoreszenzlicht

Tafel X

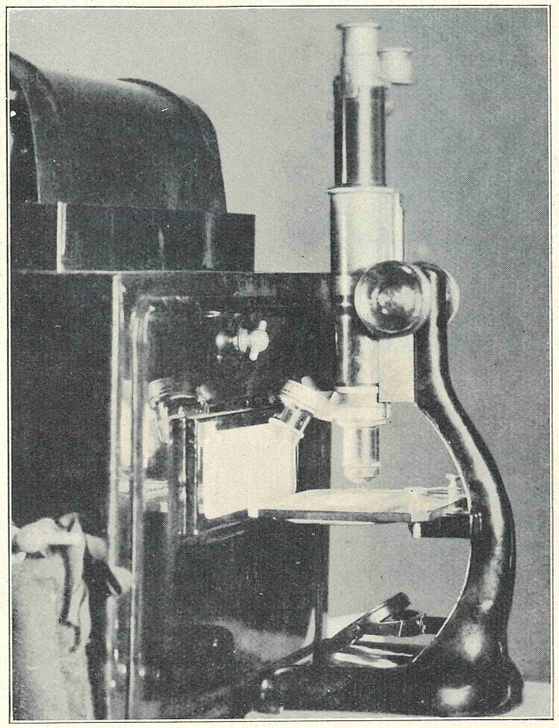


Abb. 30. Mikroskopische Untersuchung mit der Analysen-Quarzlampe

Tafel XI

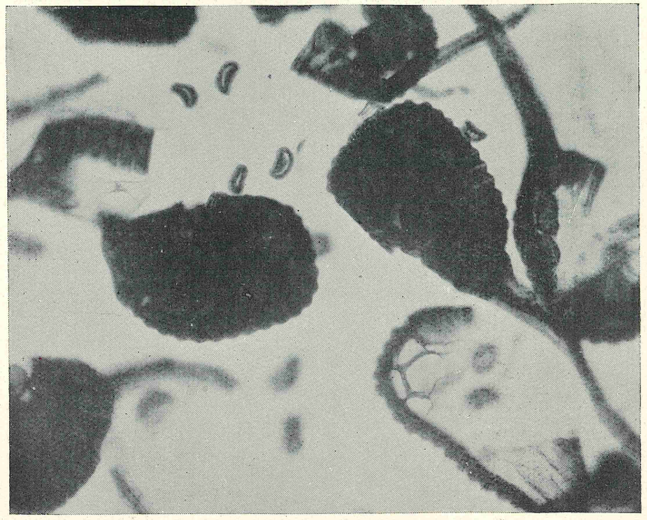


Abb. 31. Sporangien von Farn im Tageslicht

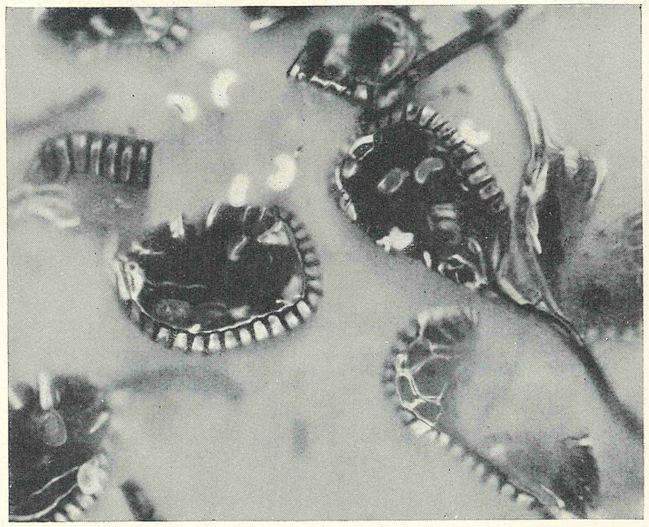


Abb. 32. Sporangien von Farn im Fluoreszenzlicht

Tafel XII

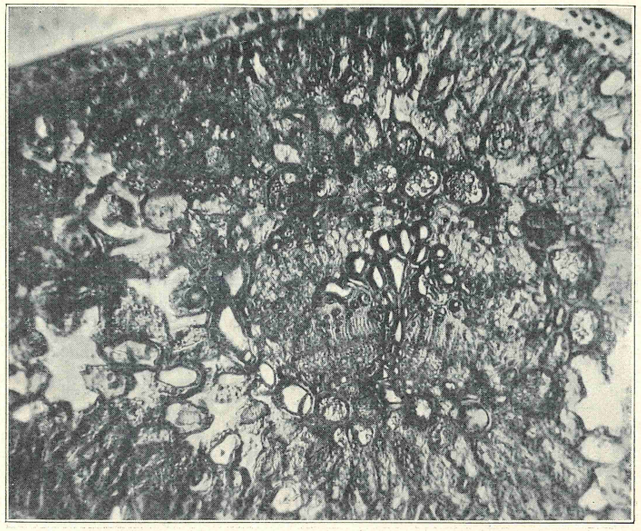


Abb. 33. Harzgefäße in Nadeln von Pinus im Tageslicht

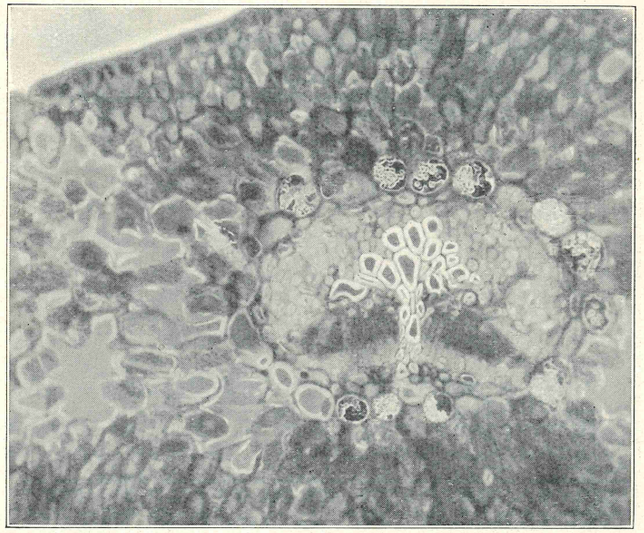


Abb. 34. Harzgefäße in Nadeln von Pinus im Fluoreszenzlicht

Tafel XIII

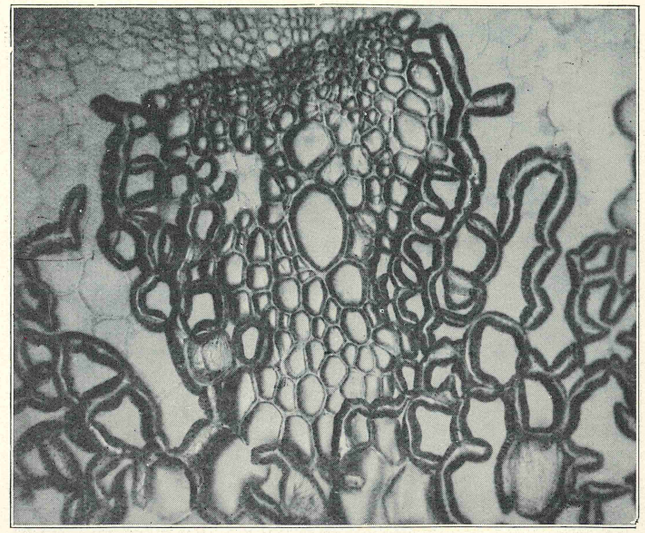


Abb. 35. Querschnitt eines Dicotyledonenstammes (Mercurialis) im Tageslicht

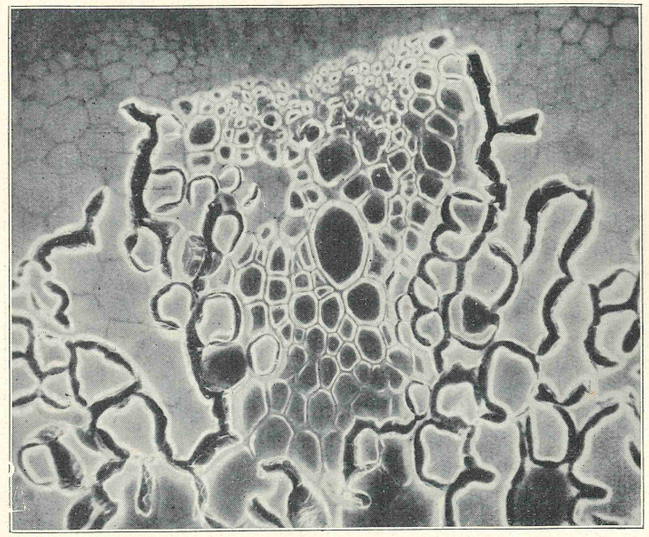


Abb. 36. Querschnitt eines Dicotyledonenstammes (Mercurialis) im Fluoreszenzlicht

Tafel XIV

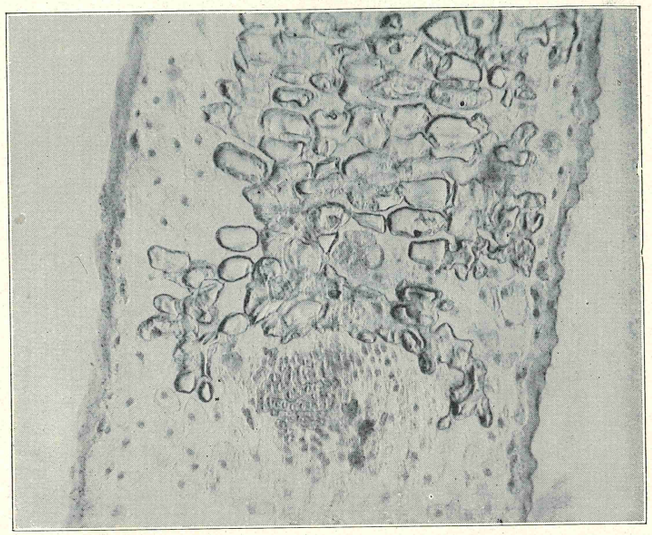


Abb. 37. Blattquerschnitt mit einseitig verdickten Oberhautzellen im Tageslicht

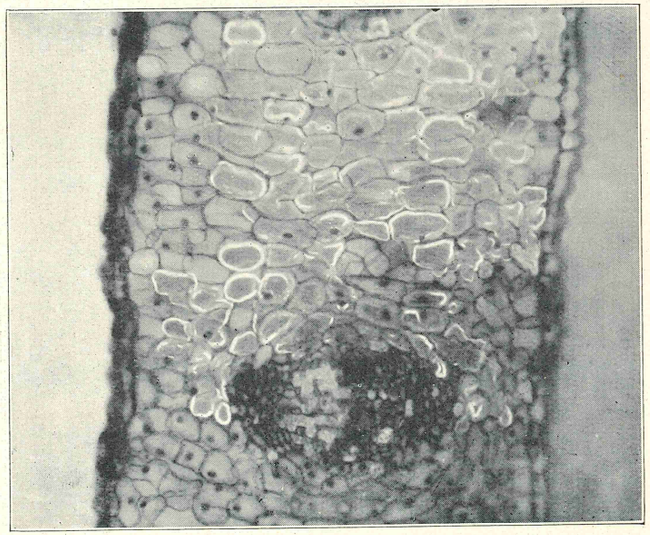


Abb. 38. Blattquerschnitt mit einseitig verdickten Oberhautzellen im Fluoreszenzlicht

Tafel XV

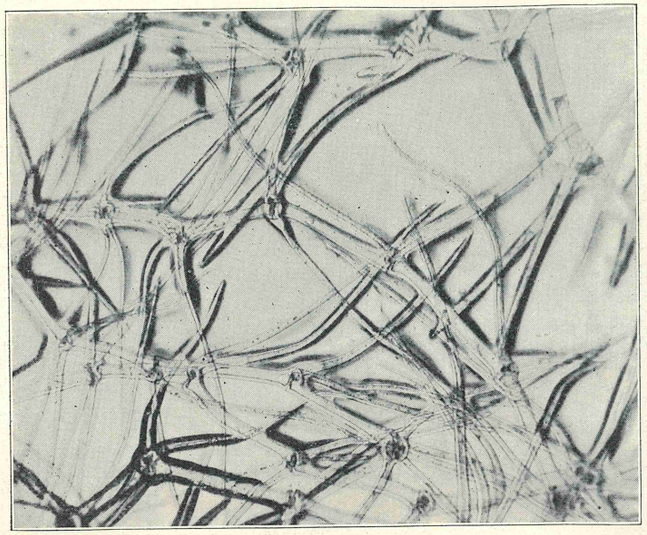


Abb. 39. Verästelte Haare des Wollkrautes im Tageslicht

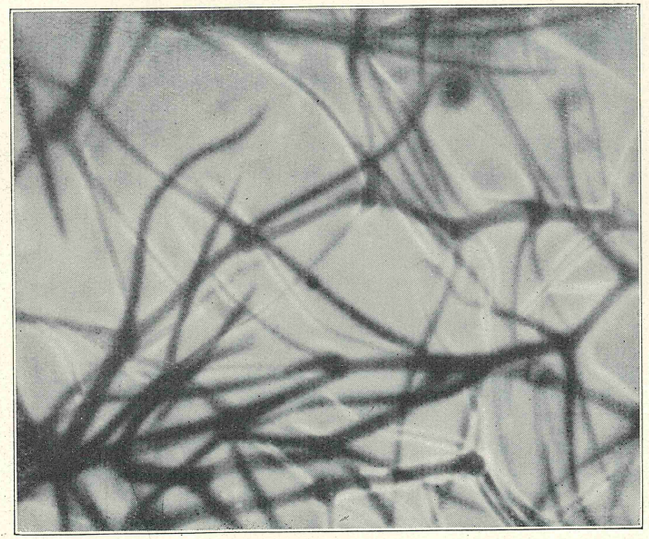


Abb. 40. Verästelte Haare des Wollkrautes im Fluoreszenzlicht

Tafel XVI

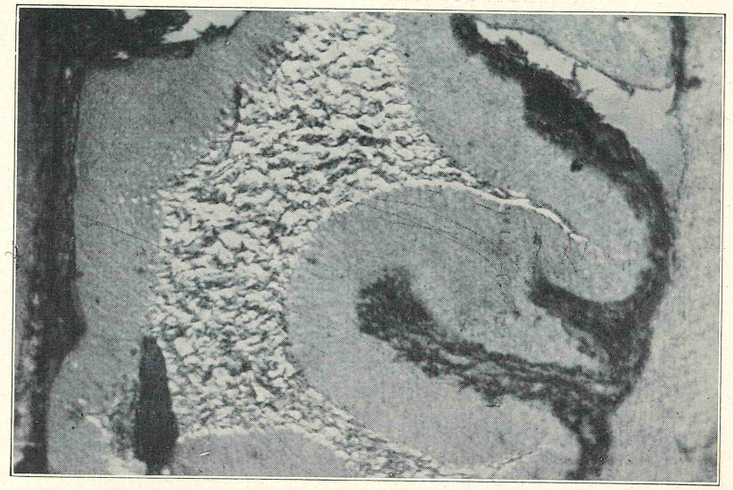


Abb. 41. Schnitt durch den Dickdarm eines Hundes im Tageslicht

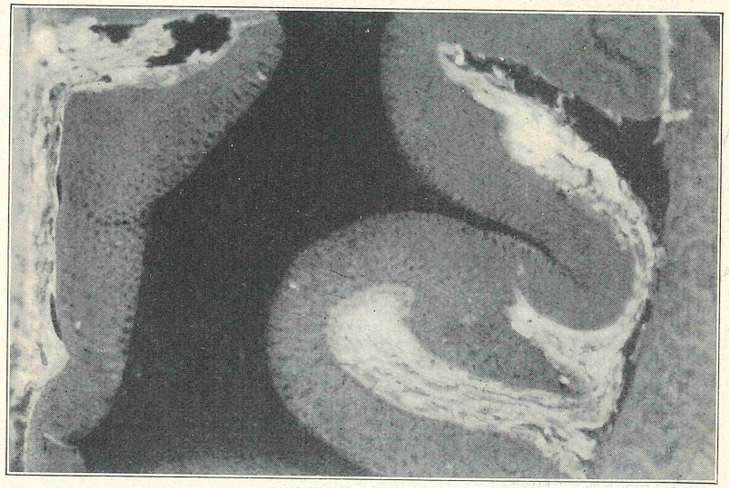


Abb. 42. Schnitt durch den Dickdarm eines Hundes im Fluoreszenzlicht

Tafel XVII

Reklamebild der Hanauer Quarzlampengesellschaft

Abb. 43. Fluoreszenz-Aufnahme

Abb. 44. U. V.-Aufnahme

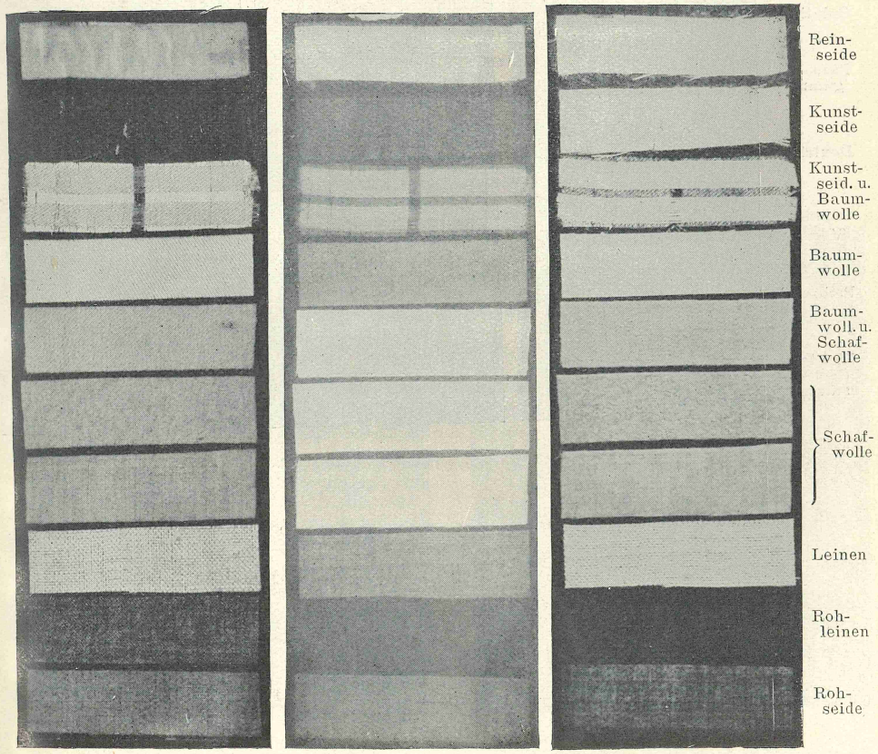
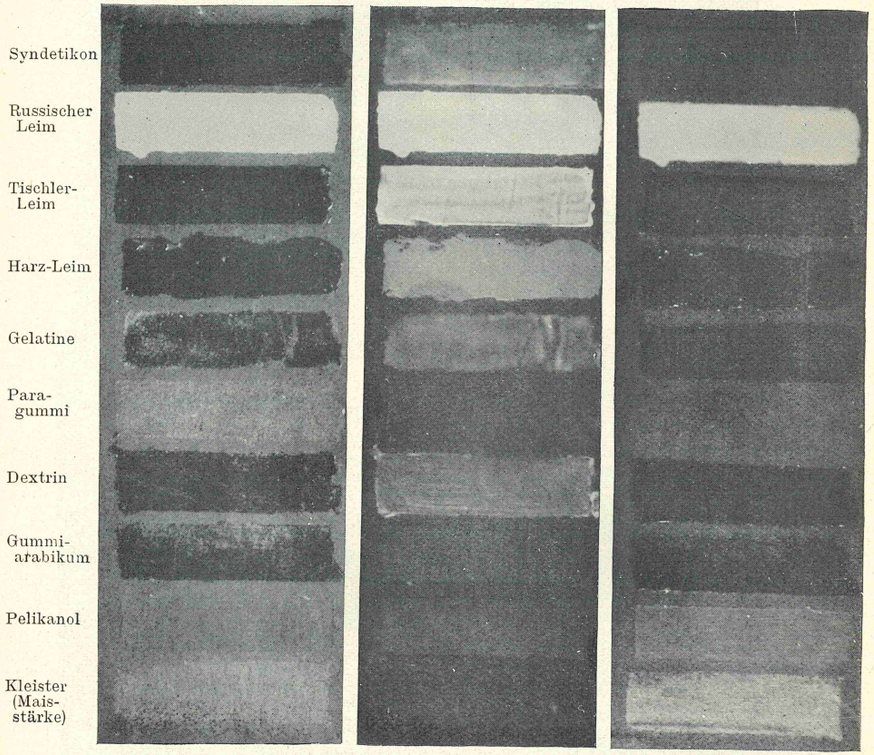


Abb. 45. Tageslicht-Aufnahme

Abb. 46. Fluoreszenz-Aufnahme

Abb. 47. U. V.-Aufnahme

Tafel XVIII



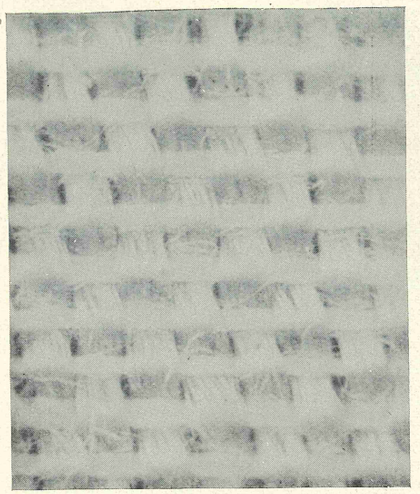
Verschiedene Klebstoffe

Abb. 48. Tageslicht-Aufnahme

Abb. 49. Fluoreszenz-Aufnahme

Abb. 50. U. V.-Aufnahme

Tafel XIX



Kunstseide mit Baumwolle

Abb. 51. Tageslicht-Aufnahme

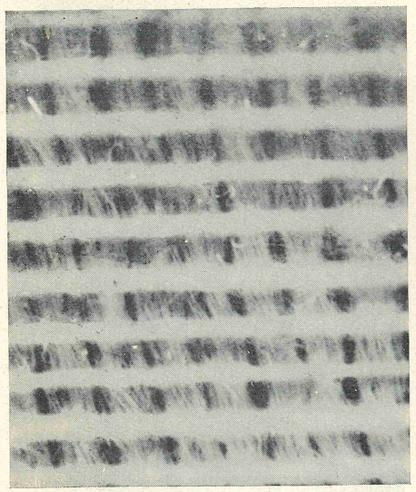


Abb. 52. Fluoreszenz-Aufnahme

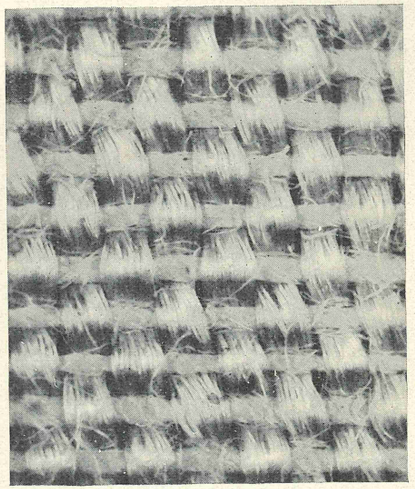


Abb. 53. U. V.-Aufnahme

Tafel XX

Zeitungs-Abschnitt, U. V.-Aufnahmen
Abb. 54. Scharf-Einstellung bei Tageslicht

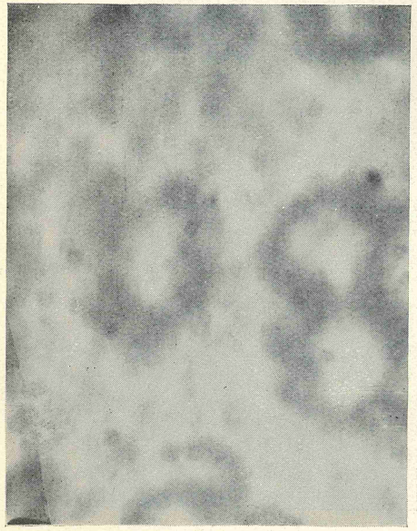


Abb. 55. Platte dem Objekt genähert

Abb. 56. Platte vom Objekt entfernt.

Sachregister

	Seite
A	
Abrastol	80
Acetophenon	37
Acetylsalicylsäure	34
Adsorption	18
Aeskuletin	47
Agerite	60
Akonitin	43
Albumin	47
Albumosen	47
Alexandrit	31
Alkaloide	43
Aloin	44
Alterungsmittel	60
Aluminiumoxyd	27
Ambroid	63
Amethyste	31
Aminophthalsäurehydrazid	38
Ammoniumplatinchlorid	25
Analysen-Quarzlampe, Hanau	6
Analysen - Ultra - Lampe nach Dr. Müller	6
Änderung der Fluoreszenz	19
Anemonin	43
Animalische Nahrungsmittel	79
Anisaldehyd	37
Anorganische Verbindungen	25
Anthranilsäuremethylester	36
Antipyrin	44
Apfelkraut	91
Apomorphin	44
Apparative Einrichtung	1
Aquamarin	31
Aragonit	28, 29
Arsentrijodid	25
Arsentrioxyd	25
Arsen-Verbindungen	27
Asparagin	47
Aspirin	34
Ätherische Öle	36
Atropin	43
Ätznatron	25
Auge	70
Augenschutzgläser	66
B	
Bakterien	69, 78
Banknoten	95, 107
Bauchspeicheldrüse	74
Benzaldehyd	37
Benzin	94
Benzoesäure und Derivate	33, 34, 36, 80
Benzol	33, 94
Benzonaphthol	33
Benzylacetat	36
Benzylalkohol	36
Berberin	44, 65
Bernstein	63, 94
Beryll	30, 32
Beschleuniger	60, 61
β-Methyl-Umbelliferon	38
β-Naphthol	35
Betol	34
Biologie	68
Bitumen	66, 67
Bleichlorid	25, 26
Bleiweiß	64
Blut	76, 77, 99
Bohnenmehl	89
Boraxperlen	31
Borsäure	25, 80
Bourbonal	37
Brennsteine	31
Brennstoff-Industrie	67
Briefmarken	96, 106
Brucin	44
Butter	81, 86

Seite

C

Caprylsäurezahl 82
Captax 60
Cer-Filter 101, 117
Ceriammonnitrat 101
Chinaalkaloide 38, 44, 45, 46
Chinosol 35
Chitin 47
Chlorochrom 40
Chlorophyll 40, 84, 87
Chrysoberyll 31
Cinchonidin 43
Cinchonin 43
Colchicin 43
Convallamarin 52
Cortex Chinae 50
Cortex Condurango 50
Cortex Granati 50

D

Daphnetin 47
Daturin 43
Decksubstanzen 14
Delphinin 43
Dermatosen 72
Diamanten 29, 32
Dichlorfluorescein 39
Dickdarm eines Hundes 114
Dicotyledonenstamm, Querschnitt 114
Didymnitrat 101
Digitalin 52
Digitonin 52
Digitoxin 52
Diphenyläther 36
Divi-Divi 53
Donga-Extrakt 53
Drogen 50
Durchlässigkeit der Filter . . . 4

E

Edelsteine 28
Eichenrinde 53
Eier 90
Einfluß des Glases 16
Eiweißstoffe 47
Elastin 47
Elfenbein 94

Seite

Emetin 44
Entscheinungsmittel 13, 83
Eosin 39, 40
Erbsenmehl 89
Ergotin 44
Essig 89
Essigsäure 36
Eugenol 37
Eukain 44
Euphosfilter 113, 119

F

Farben-Industrie 61
Farbfilter 13, 25, 31
Farbstoffe, anorganische 64
Farbstoffe, organische . . . 40, 99
Farbstoffe, pflanzliche 65
Färbungen von Textilien . . . 58
Faserfluoreszenz 18
Faserschädigungen 57
Faserstoffe 56
Fette 36, 80
Fichtenrinde 53
Fingerabdrücke 98
Fische 80
Fisetin 53, 65
Flecke 57
Fleischextrakt 79
Fluoren 35
Fluorescein 38, 54
Fluoreszenzmikroskop 109
Fluoreszierende Indikatoren . 18, 38
Fluoreszierende Stäbe . . . 24, 39
Fluorometrie 21
Flüssigkeitsfluoreszenz 18
Flußkrebs 69
Flußspat 31
Fossilien 29, 98, 105
Früchte 48, 88
Füllstoffe 59
Futtermittelkontrolle 92

G

Galalith 94
Galläpfel 53
Gallensteine 70
Gallussäure 35

Seite

Gambir 53
Geheimschrift 98, 107
Gehirn 73
Gelatine 94
Gerberei 52
Gerbstoffe 52
Gerichtliche Chemie 94
Gerstenmehl 89
Gewebe, tierische . . . 69, 70, 77, 118
Glutin 47
Glykoside 52
Gonakieschote 53
Gorgonzola 86
Granat 30, 31
Gummi-Industrie 59

H

Haare 70, 72, 93
Hammelfett 82
Hämoglobin 43, 69, 99
Hängemodell der Analysen-Quarzlampe 9
Hanauer Analysen-Quarzlampe . 6
Hardersche Drüse 76
Harze 62
Harzgefäße 114
Harzöl 35
Haselnußöl 83
Hefeextrakt 79
Heliotropin 37
Hemlockrinde 53
Heroin 43
Holunderbeere 49
Holzarten 48, 50, 55
Homatropin 43
Homöopathische Verreibungen . 15
Honig 23, 91
Hydrastin 44, 45, 46, 47
Hydrastinin 45
Hydrochinon 33, 35
Hydrozimtaldehyd 37
Hyoscyamin 43
Hyperkeratosen 72

I

Jenaer Farb- und Filtergläser . 4
Indol 37

Seite

Invaliden-Marken 96, 107
Jonon 37
Isohomoveratrol 36
Isokaprolakton 37
Jungfernöl 83

K

Kakao 49, 91
Kaliumhydroxyd 27
Kaliumplatinchlorid 25
Kalkspat 28, 29
Kalziumammoniumarsenat . . . 26
Kamelhaar 57
Kampecheholz 65
Kampfer 35
Kantharidin 43
Kapillaranalyse 18, 51, 63, 88
Karotisdrüse 74
Karotten 89
Käse 85
Kastanienholz 53
Katechingerbstoffe 53
Katechu 53
Keramik 66
Keratin 47
Klebstoffe 97
Knochen 70, 74, 94
Kobaltomerkurisulfozyanid . . 25
Kodein 43
Koffein 44
Kokain 33, 43
Kolophonium 35, 62
Konservierungsmittel 80
Koptis 65
Korund 31
Kotarnin 45
Kriminalistik 94
Küchenzwiebel 89
Kumarin 34, 37, 47
Kunstharze 14, 63
Kunstseide 56
Kunstseide mit Baumwolle . . . 120
Kunststoffe 63, 64
Kunzit 30
Kupfer-Doppelzyanide 26
Kupfersalze 26
Kurkuma 65

Seite

L

Lack-Industrie 61
Landwirtschaftliche Produkte . . 92
Lebensmittelchemie 79
Leber 74
Lebertran 16, 85
Leinöl 65, 82
Leuchten der Zähne 106
Leuchttiere 77
Leukophan 28
Lichtkonzentrator 11, 114
Lieberkühnsche Spiegel . . . 110
Lignosulfosäure 55
Linalylacetat 36
Lithopone 59, 60, 64
Lolium 93
Lösungsmittel 17, 62
Lumineszenz-Mikroskop . . . 103, 109
Luteolin 65

M

Magnesiumammoniumarsenat . 26
Maisöl 83
Makobaumwolle 57
Malettorinde 53
Mandelöl 83
Manganoxalat 26
Margarine 81
Medizin 68
Mehle 89
Mercurijodid 25
Methodik 12
Methylazetophenon 37
Methylcinnamat 36, 37
Methyl-Umbelliferon 38
Mikrophotographie 107
Mikroskopische Beobachtung . . 107
Mikro-Spiegel-Bogenlampe . . . 114
Milch 85
Milchschmutz 87
Mimosenrinde 53
Mineralfettgehalt von Gewebe . 57
Mineralien 28
Molkereiprodukte 85
Morin 65
Morphin 44, 51
Moschus 37

Seite

Muskeln 70, 79
Mutterkorn 49, 52
Myrobalanen 53

N

Nägel 70
Naphthalin 35
Naphthole 35, 38
Narcein 44, 45
Narkotin 44, 45
Natriumazid 26
Natriumbenzoylacetonat 37
Natriumpyroantimoniat 26
Natriumuranylacetat 26
Nephelin 29
Nephelometer 23
Nerolin 36
Nickelcyandiamidin 25
Nickeloxyd-Glasfilter 3
Nitronaphthalin 83
Novokain 33, 34
Nußöl 83

O

Oberhautzellen, verdickt . . . 114
Obst 88
Obstwein 87
Öle 80
Ölgemälde 97
Olivenöl 83
Olivin 31
Ölschiefer 66
Onosma 65
Opakspiegel 111
Opiansäure 45
Organe, innere 73
Organische Verbindungen . . . 32

P

Palimpseste 97, 101
Papaverin 44, 45
Papier 55
Papierfabrikation 52
Paraffine 35, 82
Pepton 47
Pergament 94
Perlen 29

Seite

Perlmutter 94
Petersilie 89
Petroleum 35
Pferdefett 82
Pflanzenfasern 56
Pharmakognosie 48
Pharmazie 48
Phenanthren 35
Phenol 33, 35
Phosphorpentoxyd 27
Phosphorsalzperlen 31
Phosphorsaurer Kalk 92
Photographische Aufnahmen . . 100
Phthalsäureanhydrid 36
Phthalsäureester 36
Physostygmin 44
Pigmente 71, 72
Pikrotoxin 44
Pilocarpin 43, 44
Pinienöl 83
Pistazia lentiscus 53
Platin-Doppelzyanide 26
Plötze 69
Porphyrine . . . 24, 42, 72, 75—77
Postdelikte 97
Pottasche 25, 27
Psoriasisschuppen 72
Punktlichtlampe Zeiss 110
Pyramidon 44
Pyrogallol 33
Pyrogallolfarbstoffe 53
Pyrovanadinsaure Salze 27

Q

Qualitative Beobachtung 12
Quantitative Messungen 20
Quark 85
Quarzquecksilberbrenner . . . 7
Quarz-Quecksilberlampe nach Patent Jaenicke 8
Quebrachoholz 53
Quecksilber-1-chlorid 26
Querzitin 65

R

Radierungen 96, 106
Radix Colombo 65

Seite

Radix Ipecacuanhae 50
Radix Levistici 51
Rahm 86
Reklamebild 106, 117
Resite 63
Resorcin 33
Reten 35
Rhabarber 50, 52
Rhamnetin 65
Rhizoma Hydrastis 51
Rhizoma Veratri 51
Rhodamin 40
Rhodinol 36
Riechstoffe 36
Rizinusöl 83
Roggenmehl 89
Roquefort 86
Rubine 30
Rübenkraut 91
Rüböl 82
Rumex 49

S

Saatzucht 90
Saccharin 34, 91
Safran 65
Salicylsäure und Derivate . . 33, 80
Salol 34
Salophen 34
Samenprüfung 93
Sandarac 62
Saphire 30
Schilddrüse 74
Schildpatt 94
Schimmelpilze 79, 86, 93
Schöllkraut 89
Schwärzungsskala 67
Schwefeldioxyd 42
Schweineschmalz 81
Schriftproben 102
Scillotoxin 52
Sehnen 70, 79
Seide 49, 93
Seidenraupen 68
Semen Arecae 51
Sendlinger Optische Glaswerke 3, 10, 117

	Seite
Sesamöl	83
Siegellack	98
Sikkative	65
Silbersalze	25, 26
Silikat-Industrie	65
Sodalith	29
Sojabohnenmehl	89
Sojaöl	83
Sonnenblumenöl	84
Speichel	98
Speisefette	81
Spektrogramme der Filterwirkung	5
Sperma	99
Spinelle	30
Spinndrüsen	74
Sporangien vom Farn	114
Staubmittel	61
Steinhärtepräparate	66
Steinkohlenteeröle	94
Steinsalz	28
Stovain	33, 34
Strohgeflechte	94
Strontiumsalze	26
Strophantin	52
Strychnin	44
Stufenphotometer	23
Sublimat	25
Sulfanilsäure	34
Sulfitzellulose-Ablauge	54
Sulfonal	76
Sumach	53

T

Talkum	33
Tapetum lucidum	68
Taraxacum-Wurzel	49
Technik	52
Terpentinöl	94
Terpinhydrat	36
Terpinhydrol	35
Terpinylacetat	36
Textilindustrie	56
Thalliumsalze	26
Thebain	43
Theobromin	44
Thiuram	60
Tintenschrift, Alter der	99
Titanweiß	64
Tizeraholz	53
Tomate	49
Topas	32
Trauben	89
Traubenwein	87
Triphenylmethan	101
Trockenbeerweine	88
Turmalin	30, 31
Tyrosin	47

U

Übermalungen	97, 107
Ultraviolett-Aufnahmen	116
Umbelliferon	38, 47
Unkrautsamen	90
Uranglimmer	28
Uran-Verbindungen	26, 27, 28
Ureite	63
Urin	98
Urobilin	76, 86
Uvet-Glas	4
U.V.-Schwarzglas	3, 10, 117

V

Valonea	53
Vanillin	37
Veratrin	43
Veratrumsäure	45
Verdünnungsverfahren	21, 54
Veronal	43
Verwitterungserscheinungen	66
Viburnum	52
Vitamine	82
Vitellin	47
Vulkazit	60

W

Wasserfrosch	69
Wein	87
Weinbergschnecke	69
Weizenmehl	89
White grease	82
Wicke	90, 92
Willemit	29
Wismutnachweis	28
Wolfsmilch	89
Wolle	93
Wollkraut	114
Woodsches Filter	2
Wurzelbaumrinde	53

Z

Zähne	72
Zehnmarkschein	107
Zeitungsabschnitt	120
Zellulose	48, 55
Zeresin	35
Zettnow-Filter	120
Zichorienwurzel	49
Zigaretten-Banderolen	94
Zimtaldehyd	37
Zimtsäure	36
Zink, Erhöhung der Fluoreszenz durch	35
Zinkoxyd	27, 90
Zinkweiß	59, 60, 64
Zinnrubidiumchlorid	26
Zirkon	30, 31
Zitrin	32
Zitronellöl	36
Zollamtliche Waren	93
Zucker	67, 91
Zucker-Industrie	67
Zunge	73
Zyanit	31

Namen-Register

(Die Kursivzahlen deuten auf die Zusammenstellung der Literatur, die anderen Zahlen sind Seitenzahlen.)

A

Albrecht, F. *243;* 90, 93.
Albrecht, H. O. *91;* 38.
Andant, A. *88, 234;* 46, 51, 84.
Appel, Wm. D. *137;* 58.
Arloing *198;* 78.

B

Bán, N. *113, 115;* 18, 53.
Baskerville, Ch. *46;* 28.
Baud, A. *255, 256;* 83.
Baumeler, Chr. *203;* 76.
Bayle, E. *32, 33, 76—83, 86—87;* 33, 45, 46, 47, 51, 76, 97.
Becker, J. *62;* 20, 36.
Dr. Bein *279;* 95,97.
Beisswenger, A. *20;* 17.
Bischoff, M. A. *64;* 38.
Blaser *276;* 57.
Bloch, L. *163;* 67.
Bois, E. *74;* 43, 75.
Bolotnikow, S. *110;* 52.
Bom, Th. van der *71, 72, 73;* 43, 75.
Bommer, S. *180, 185;* 20, 71—74.
Bonnet, A. *111, 156;* 53.
Born, A. *50;* 29.
Borst, M. *215;* 76.
Braun, H. J. *279;* 95, 97.
Bravo, G. A. *95;* 39.
Bretin, Ph. *108;* 52.
Buhtz, G. *292;* 98.
Bülow, C. *92;* 38.
Bureau of Standards *233;* 84.
Busse, L. J. *16;* 12.

C

Capelli, G. *241, 242;* 89, 90.
Carrière, J. F. *253;* 83.
Courtois *255, 256;* 83.
Croner, Fr. *61;* 36, 84.
Cunz, R. *139;* 56.

D

Danckwortt, P. W. *68, 75;* 17, 18, 40, 44, 50, 87, 88.
Derrien, E. *187—190, 205—207;* 75, 76.
Desha, L. J. *30;* 21.
Devèze *183;* 72.
Dhéré, Ch. *72—74, 200, 203;* 43, 75.
Dieck, W. *92;* 38.
Dietsch, W. *149, 150;* 61.
Ditmar, R. *149, 150;* 61.
Donau, J. *45;* 28.
Dragone, G. *67;* 40.
Drevermann *51;* 29.
Druten, A. van *252;* 82.
Dubosq, O. *197;* 77.
Duyster, M. *18;* 12.

E

Eibner, A. *153;* 64.
Eisenbrand, J. *24, 37, 93;* 16, 24, 38, 39.
Eitel, H. *44;* 28.
Ekhard, W. *227;* 79.
Engelhardt, E. *48;* 28, 107.
Ernst P. *107;* 18, 51.

F

Fabre, R. *31—33, 76—78, 80—86, 192, 212—214;* 21, 33, 45, 46, 47, 51, 76.
Fallot, M. *133;* 55.
Feder, E. *229;* 82.
Fischer, H. *289;* 45,95.
Förster, F. A. *17;* 12.
Frehse *254;* 83.
Fuss, H. *184;* 73.

G

Gassul, R. *199, 290;* 78, 97.
Gaumnitz, O. *143;* 57.
Gentner, G. *271;* 93.
George, H. *32, 33, 79—81, 86, 87;* 46, 47, 51, 76.
Gerngross, O. *101, 113—119, 123, 231;* 18, 19, 21, 48, 53, 54, 55, 81, 86.
Girsberger *276;* 57.
Glimm, E. *282;* 95, 116.
Goldschmidt, Fr. *41;* 4, 11, 27.
Goldstein *176;* 68.
Golonsko, R. *293;* 77, 99.
Goodmann, H. *222;* 73.
Goroncy, C. *295;* 99.
Grossfeld, J. *251;* 82.
Grün, R. *160;* 65.
Guillaume, A. C. *218;* 77.
Guttmann, A. *161;* 65.

H

Hägglund, E. *122, 126;* 55.
Haitinger, M. *27, 236, 240, 247, 268;* 17—19, 81, 84, 87, 88, 92.
Harvey, E. N. *195, 196;* 77.
Hausmann, W. *210;* 76.
Heestermann, E. E. *244;* 90.
Heimstädt, O. *301;* 107.
Hein, Fr. *23;* 14.
Heller, R. *99, 204, 294;* 43, 44, 77, 99.
Helmholtz *172;* 68.
Hess *173, 174;* 68.
Hoag, L. E. *43;* 27.
Hoppe-Seyler *70;* 43, 75.
Hübner, H. *117, 118;* 21, 53, 54.
Hyman, A. J. *181, 209;* 24, 72, 76.
Hymans van den Bergh, A. A. *181, 209;* 24, 72, 76.

J

Jaeckel, G. *12;* 3.
Jaenicke 8.
Jamet, A. *112;* 53.
Jaquet, H. C. *309;* 116.
Jeffrée, J. H. *275;* 23.
Jentschitsch, E. *107;* 18, 51.
Jörg, H. *247;* 17, 81, 84.
Johnson, Th. *122, 126;* 55.

K

Kasche, J. *135;* 58.
Kauffmann, H. *3, 20;* 2, 6, 17.
Kaufmann, H. P. *273;* 23.
Keller, Ph. *179, 182;* 71, 72.
Kieferle *262;* 87.
Kirchhof, F. *147, 148;* 35, 60, 84.
Kirmreuther, H. *120;* 35.
Kitching, A. F. *127;* 55.
Kögel, G. *6, 298, 299;* 3, 101, 102, 110, 111, 116.
Köhler *175, 310;* 68, 118, 119.
König *313;* 118.
Königsdörffer jr., H. *215;* 76.
Kostka, G. *158;* 14, 63.
Kowalski *177;* 69.
Krahl, M. *144;* 59.
Krause, O. *162;* 66.
Kreipe, H. *266;* 23, 89.
Kummerer, L. *136;* 58.
Kunz, G. F. *46;* 28.
Kunze, G. *160;* 65.

L

Lahnstein *246;* 93.
Lange *145;* 59.
Langecker, H. *211;* 76.
Langeron *198;* 78.
Lassé, R. *139;* 56.
Ledden-Hulsebosch, C. J. van *277, 283, 288;* 73, 74, 95, 99, 104.
Lehmann, H. *4, 8, 47;* 2, 6, 25, 28, 48, 68, 69, 107, 108, 109.
Lenz, W. *7, 39;* 3, 25, 107, 109.
Leroux, J. A. A. *53;* 29.
Leulier, A. *108, 193;* 52, 76.
Leupold, C. W. *121;* 55.
Lewin, H. *223;* 20, 73.
Lewis, S. J. *128—132;* 55.
Liebisch, Th. *49;* 29.
Liesegang, R. E. *28;* 19.
Linsbauer, L. *272;* 93.
Litterscheid, F. M. *232, 237, 245;* 17, 87, 91.
Loehr, A. v. *54;* 30.
Lukas, F. F. *306;* 109.
Lundén, H. *167;* 13, 67.

M

MAHEU, J. *109;* 52.
MANGINI, A. *258;* 23. 83.
MARCELET, H. *235;* 16, 85.
MARCILLE, R. *257;* 83.
MARCONNAY, B. *15;* —
MARGOT *183;* 72.
MARSCHALL, O. *100;* 45.
MAURER, R. *291;* 97, 116.
MAYER, R. M. *208;* 76.
MELLIT, R. *64;* 38.
MENTE, O. *308;* 116.
METZNER, P. *305, 307;* 109.
MEUNIER, L. *111, 112, 156;* 53, 65.
MEYER, J. *220;* 73.
MICHEL, H. *19, 52, 56;* 13, 19, 29, 30.
MIETHE, H. *296;* 13, 29, 98, 100, 101, 104, 105.
MIGLIACCI, D. *263;* 87.
MILLOT, J. *186;* 74.
MÜLLER, A. *63;* 36, 37.
MÜLLER, E. *284;* 96.
MÜLLER-ESSEN, F. W. *9, 13;* 6, 7.
MÜLLER, K. *238;* 88.
MÜLLER, P. *280;* 95, 106.

N

NAGLE, P. G. *146;* 59.
NASINI, A. G. *259;* 84.
NICHOLS, E. L. *42;* 27.
NIPPE, W. *120;* 55.
NOACK, K. *98, 302;* 18, 41, 107.
NOGIER *219;* 73.
NOPITSCH, M. *134, 142;* 56.

O

ORBAN, G. *267;* 23, 91.

P

PAILLOT, A. *170;* 68.
PAPISH, J. *43;* 27.
PARLACHE, CH. *59;* 29.
PEACOCK, P. R. *217;* 77.
PERRIN, F. *35, 36;* 21.
PETRI, L. *66, 69;* 18, 40, 42.
PFAU, E. *68, 75;* 17, 18, 40, 44, 50, 87, 88.
PLOTNIKOW, J. *10;* 10.
POLICARD, A. *34, 170, 191, 193, 194, 202;* 22, 68, 75, 76, 77, 78.
POPP, G. *225;* 79, 80, 89, 91.
PRINGSHEIM, P. *1, 2, 101;* 1, 2, 48.
PROVAZEK, S. v. *303;* 107.

R

RAALTE, A. VAN *228, 250;* 82.
RAESCH, A. *238;* 88.
RAPP *25;* 18.
RATH, L. *229;* 82.
RAUB, E. *53;* 29.
REICH, V. *27, 236, 240, 247, 268;* 17—19, 81, 84, 87, 88, 92.
RETTER, W. *23;* 14.
RICHTER, G. *286;* 96.
RIEDL, G. *19, 55;* 13, 30.
ROBL, R. *40,* 65*;* 13, 26, 32, 38, 64.
ROJAHN, C. A. *26;* 18.
RORBURGH *221;* 73.
ROSENFELD, A. *110;* 52.
RUBNER *278;* 95.
RUMM, H. *270;* 93.

S

SAIDMANN *220;* 73.
SANDERA *169;* 68.
SÁNDOR, G. *114—116, 119;* 18, 53.
SAUBERMANN, S. *11;* 10.
SCHEFFER, W. *29, 297, 280;* 20, 95, 101, 106, 116.
SCHLUMBERGER, E. *120;* 55.
SCHMIDINGER, K. *151;* 62.
SCHMÖLZER, A. *164;* 66.
SCHNEIDER, A. *72, 73;* 43, 75.
SCHNURMANN, R. *22;* 12.
SCHRÖDER, H. *282;* 95, 116.
SCHRÖTTER, H. *312;* 118.
SCHÜTZLER, K. *230;* 85.
SCHULZ, M. *231;* 19, 81, 86.
SEGITZ, F. G. *90, 171;* 37, 68.
SIEBER, W. *135;* 58.
SIMONNET, H. *212, 213, 214;* 76.
SKOPNIK, v. *166;* 67.
SLATTERY, M. K. *42;* 27.
SOBOLEWSKI, S. *200;* 75.

SOMMER, H. *140, 141;* 19, 56.
SORBY *201;* 75.
SPENCER, L. J. *57, 58;* 29.
SPENGLER, O. *168;* 67.
SPOLVERINI *260, 261;* 86.
SPROESSER, W. *274;* 23.
SQUIRES, B. T. *275;* 23.
STADLER, H. P. *248;* 81.
STINER, O. *285;* 96.
STITZ, J. *267;* 23, 91.
STOIS, A. *153;* 64.
STRATTA, R. *258;* 23, 83.
STÜBEL, H. *89, 178, 311;* 47, 69, 76, 107, 118.

T

TAUSZ, J. *270;* 93.
TIEDE, E. *41;* 4, 11, 27.
TOELDTE, W. *152, 154, 155;* 62, 65.
TSOU, K. *119, 123;* 18, 53, 54.
TSWETT, M. *96;* 41.
TÜRKEL, H. *281;* 95.
TURCHINI, J. *186, 188—190, 206, 216;* 74, 75, 76, 77.

V

VOGT, E. *238;* 88.
VOLMAR, J. *226;* 79, 80, 85, 86, 89, 91.

W

WADDEL *94;* 38.
WAEGENINGH, J. E. H. VAN *244;* 90.
WAGNER, E. *21, 60, 300;* 12, 29, 101.
WAHL, C. VON *269;* 92.
WALKHOFF *314, 315;* 119.
WASICKY, R. *102—105;* 49, 91, 107.
WEISS, F. *249;* 81, 82
WELS, P. *224;* 19, 23.
WELTZIEN, W. *138;* 56.
WERDER, J. *14, 239, 264;* 7, 88.
WIDENMAYER, L. *153;* 64.
WIESENTHAL, H. *159;* 64.
WILSCHKE, A. *97, 304;* 41, 107.
WIMMER, C. *103;* 49.
WISLICENUS, H. *106;* 50, 55.
WITTICH, M. *165;* 67.
WOLF, O. *38;* 25, 107.
WOLFF, H. *152; 154, 155, 157;* 62, 63, 65.
WOOD *5;* 2, 3, 68.
WÜSTENFELD, H. *266;* 23, 89.

Z

ZÄCH, C. *14, 239, 264;* 7, 88.
ZEISS, K. *11;* 10, 108, 110.
ZOLKOVIC, A. *199;* 78.

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H. LEIPZIG

Das Polarisationsmikroskop

Seine Anwendung in der Kolloidforschung und Färberei. Von Prof. Dr. H. AMBRONN und Dr. A. FREY. X und 195 Seiten mit 48 Abbildungen und 1 farbigen Tafel. Preis brosch. M. 12.—, geb. M. 13.80

Es ist außerordentlich zu begrüßen, daß Ambronn seine im Laufe eines Menschenalters erprobten didaktischen Erfahrungen bei leichtverständlicher Darstellung in diesem Buch niedergelegt hat. *Naturwissenschaften*

Optische Methoden der Chemie

Von FRITZ WEIGERT, Professor der Photochemie an der Universität Leipzig. XVI und 632 Seiten mit 341 Abbildungen im Text und auf 16 Tafeln und mit 1 farbigen Tafel. 1927. — Preis brosch. M. 36.—, geb. M. 38.—

. . . Das Buch ist als Grundlage für optisches Arbeiten von großer Bedeutung, zumal die *ausgezeichnete Auswahl der Abbildungen* den Leser schnell über das Wesen eines Arbeitsvorganges unterrichtet. *Zentral-Zeitung für Optik und Mechanik*

Aus jeder Zeile, aus jeder der zahlreichen, vorzüglich reproduzierten Figuren spricht eine reiche Erfahrung und Spezialkenntnis, auch der (bis ins Jahr 1927 berücksichtigten) Literatur. Enge Fühlungnahme mit deutschen und ausländischen Fachgenossen hat dazu verholfen, daß ein *ganz vollständiges und schlechthin mustergültiges Buch* entstanden ist, das in keinem Laboratorium fehlen darf. *Chemiker-Zeitung*

Die chemische Analyse seltener technischer Metalle

Die Bestimmungsmethoden des Thorium, Cer, Molybdän, Wolfram, Vanadin, Uran, Titan und Zirkon. Von R. B. MOORE. Übersetzt und umgearbeitet von Dr. HORST ECKSTEIN. 1927. IX und 295 Seiten. Preis geh. M. 13.—, geb. M. 15.—

Das Buch füllt sicherlich eine Lücke in der einschlägigen Literatur aus. Dem Übersetzer und Bearbeiter sei gedankt, daß nunmehr das Werk auch in deutscher Sprache dem Analytiker zur Verfügung steht. *Metall und Erz*

Den Zweck, dem Analytiker *ein unentbehrliches Nachschlagewerk*, dem Anfänger ein gutes Lehrbuch zu sein, dürfte das Werk von Moore vollauf erfüllen. Es kann zur Anschaffung nur wärmstens empfohlen werden. *Laboratoriums-Praxis*

Die Chemie und das moderne Leben

Von SVANTE ARRHENIUS

XII und 373 Seiten mit 20 Abbildungen im Text. Preis geh. M. 8.—, geb. M. 9.—

Es gehört die Meisterschaft des Autors dazu, in so knapper Form so viel Sachliches zu sagen, ohne jemals aus dem bestrickenden Plaudertone in eine ermüdende Aufzählung zu verfallen. *Zeitschrift für angew. Chemie*

Phosphoreszenz und Fluoreszenz I

Von Prof. Dr. LENARD, Prof. Dr. TOMASCHEK, Marburg und Prof. Dr. SCHMIDT, Heidelberg.

XXIV und 741 Seiten mit 162 Abbildungen. Preis geh. M. 69.—, geb. M. 71.—

Phosphoreszenz und Fluoreszenz II

Von Prof. Dr. LENARD, Prof. Dr. TOMASCHEK, Marburg und Prof. Dr. SCHMIDT, Heidelberg. Lichtelektrische Wirkung. Von Prof. Dr. LENARD und Prof. Dr. BECKER, Heidelberg.

XI und 799 Seiten mit 252 Abbildungen. Preis geh. M. 70.—, geb. M. 72.—

(Handbuch der Experimentalphysik Band XXIII).

Großdruckerei Paul Dünnhaupt. Köthen (Anhalt)

Date Due

4-25-34			
10-9-39			
11/30/39			
5-28-40			

535.3 D19 Ed 2
84430
Lumineszenz -

WITHDRAWN

P. W. DANCKWORTT

LUMINESZENZ-ANALYSE

535.3
D 19
Ed 2

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

DANCKWORTT, LUMINESZENZ-ANALYSE